

## STOPENJSKI POLIMERI

Stopenjske plastomere (termoplaste) navadno poimenujemo po njihovi kemijski strukturi. Tipični predstavniki stopenjskih plastomerov so:

- poliestri z značilno estrsko skupino **-CO-O-**
- polikarbonati z značilno karbonatno skupino **-O-CO-O-**
- poliamidi z značilno amidno skupino **-NH-CO-**
- polimidi z značilno imidno skupino **-CO-NR-CO-**
- poliuretani z značilno uretansko skupino **-NH-CO-O-**

Tipični predstavniki stopenjskih duromerov so:

- fenol-formaldehidne smole
- sečninsko-formaldehidne smole
- melaminsko-formaldehidne smole
- epoksidne smole

### **POLIESTRI**

Poliestri so kondenzacijski produkti večfunkcionalnih kislin in alkoholov, zanje je značilna estrska **-CO-O-** skupina.

Najpogosteje jih sintetiziramo iz dvofunkcionalnih (HOOC-R'-COOH) ali večfunkcionalnih karboksilnih kislin in dvofunkcionalnih (HO-R''-OH) ali večfunkcionalnih alkoholov. Izbira izhodnih surovin (glede na R' in R'') je izredno široka. Zato med poliestre spadajo polimeri z zelo različnimi strukturami in lastnostmi. Glede na raznolike lastnosti jih uporabljamo jih za različne namene.

V grobem ločimo alifatske in aromatske poliestre in nasičene in nenasičene poliestre.

Po uporabi ločimo:

- Plastomerni linearni poliestri (nasičeni, aromatski ali alifatski) z  $M_n$  nad 10000 (polietilentereftalat, polibutilentereftalat, polikarbonat). Uporabljajo se kot plastika, kot vlakna, ...
- Nasičeni poliestri za nadaljnjo predelavo ali sintezo ( $M_n$  do 5000). Uporabljajo se kot mehčala, za sintezo poliuretanov, za sintezo veziv za premaze, ...
- Nenasičeni poliestri z nizko molekulsko maso ( $M_n$  2000-3000). Pri uporabi kopolimerizirajo z vinilnimi monomeri v zamrežene strukture.
- Alkidne smole
- Degradabilni poliestri: Estrska vez alifatskih in alifatsko-aromatskih poliestrov, se relativno enostavno cepi s hidrolizo v kisljih in bazičnih pogojih oz. v encimsko kataliziranih reakcijah. Poznamo bioesorptivne (biokompatibilne) poliestre in biodegradabilne poliestre.

Bioresorptivni poliestri, kot so poliestri mlečne kisline, poliestri glikolne kisline, poli( $\epsilon$ -kaprolakton), se uporabljajo za šivanje ran v medicini. Šivi v telesu počasi popolnoma razpadejo.

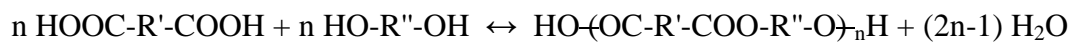
Biodegradabilne poliestre (npr.: poli( $\epsilon$ -kaprolakton)) razkrajajo mikroorganizmi v aerobnih ali anaerobnih pogojih.

Kemijska struktura pomembno vpliva na mehanske lastnosti poliestrov. Ključno vplivajo:

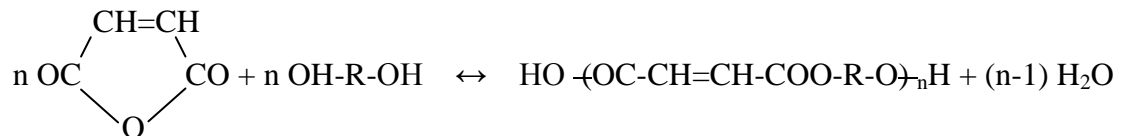
- geometrijska pravilnost,
- polarnost estrske skupine in
- gibljivost verig (estrška skupina v glavni verigi poveča gibljivost verig, pri tem je pomemben tudi vpliv substituentov).

Poliestre lahko sintetiziramo z različnimi postopki, ki so:

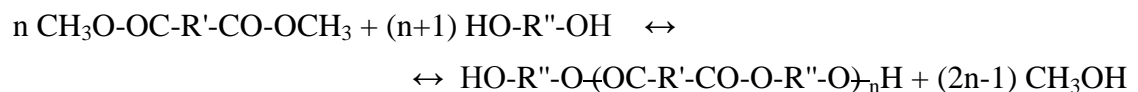
- direktna esterifikacija (zaestrenje):



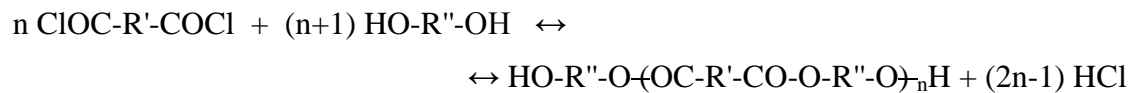
- polikondenzacija anhidridov kislin in diolov:



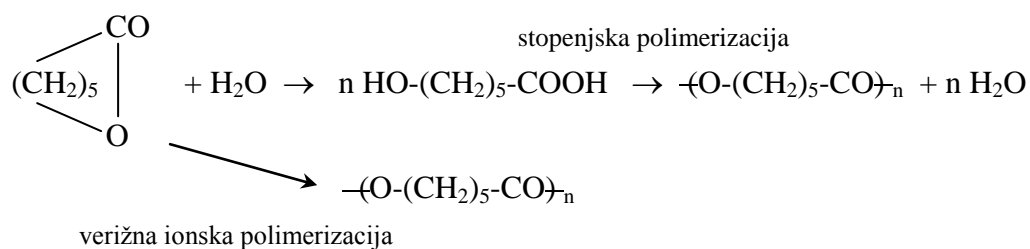
- transesterifikacija (preestrenje):



- kondenzacija kislinskih kloridov in diolov:

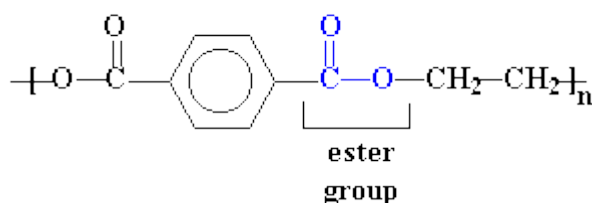


- polimerizacija cikličnih estrov (laktonov) (sinteza poli( $\epsilon$ -kaprolaktona)):



## Plastomerni poliestri

Primer plastomernega poliestra je *polietilentereftalat (PET)*.



Slika: PET se uporablja za embalažo za živila, polimerna vlakna, ...

PET je delno kristaliničen polimer ( $T_m = 265\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_g = 60\text{ }^\circ\text{C}$ ), uporaben je nad in pod temperaturo steklastega prehoda

Ima trdo površino, izvrstne mehanske lastnosti (razen udarne žilavosti), ima nizek koeficient trenja, dobro dimenzijsko stabilnost, majhno prepustnost za pline in nizko absorpcijo vode. Kemijsko je zelo obstojen, tudi proti atmosferskim vplivom, v običajnih topilih ni topen.

Mehanske in toplotne lastnosti lahko še izboljšamo z dodatkom steklenih vlaken.

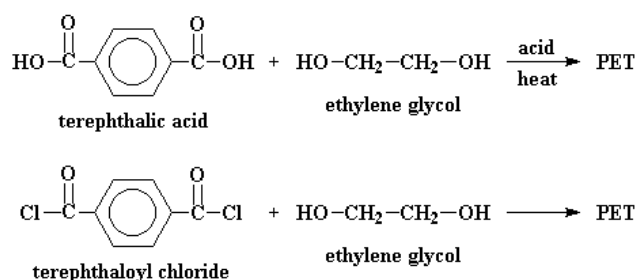
Predelujemo ga lahko z injekcijskim stiskanjem in pihanjem, ekstrudiranjem. Lahko ga metaliziramo ali barvamo s posebnimi barvili.

Lahko ga orientiramo, zato se veliko uporablja za vlakna.

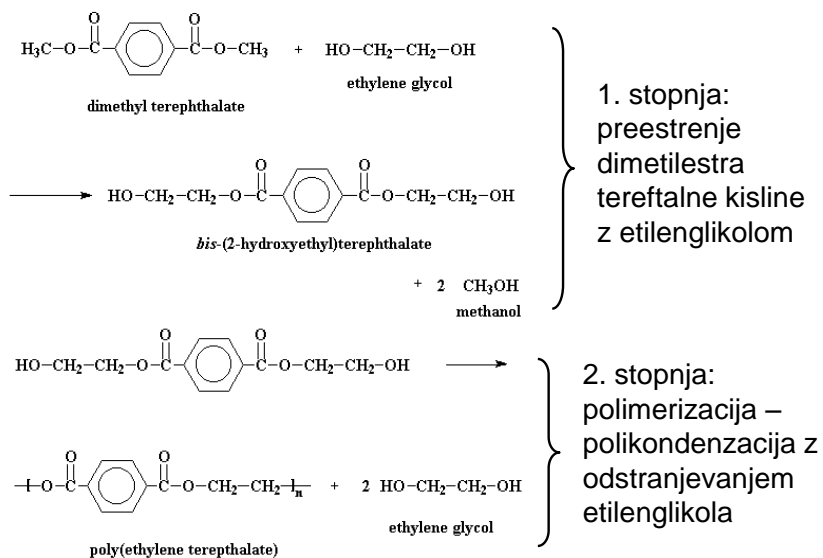
Uporaba: za tekstilna vlakna, magnetni trakovi, embalaža, tehnični predmeti (ležaji, zobniki, črpalke za vodo, deli strojev, cevovodi,...), ....

Sinteza PET v industriji poteka v dveh stopnjah. V prvi stopnji se dimetiltereftalat preestri z etilenglikolom. V drugi stopnji poteče polikondenzacija hidroksietiltereftalata z odstranjevanjem glikola.

V laboratoriju navadno PET sintetiziramo iz tereftalne kisline in etilenglikola v kislem pri povišani temperaturi, ali pa iz klorida tereftalne kisline in etilen glikola. Reakciji sta reverzibilni.

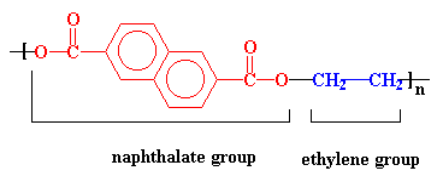


Slika: Sinteza PET v laboratoriju

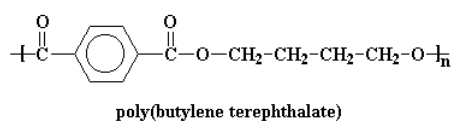


Slika: Sinteza PET v industriji

Pomembna predstavnika plastomernih poliestrov sta tudi **polibutilentereftalat** in **poletilennaftenat**.



Poly(ethylene naphthalate), the polymer



Slika: Polibutilentereftalat in poletilennaftenat.

**Polikarbonati (PC)** tudi spadajo med plastomerne poliestre.

So **poliestri ogljikove kisline in dihidroksilnih spojin** (aromatskih ali alifatskih).

Komercialno so pomembni aromatski polikarbonati na osnovi bisfenola A (2,2-bis(4-hidroksifenil)propan).

PC na osnovi bisfenola A je amorfen (ima zelo nizko stopnjo kristaliničnosti), brezbarven, prosojen, ima visok lesk površine. Uporaben je v območju temperatur med -70 in 120 °C, pod  $T_g(149^\circ\text{C})$  in  $T_m(270^\circ\text{C})$ . Ima visoko udarno žilavost, visok modul elastičnosti, dobre druge mehanske lastnosti, ki jih lahko še izboljšujemo z dodatki ojačeval, kot so steklena vlakna. Ima dobre optične in električne lastnosti. Kemijsko je obstojen proti vplivu atmosferilij, razredčenim kislinam, oksidantom, alifatskim ogljikovodikom, oljem, mastem. Topi se v kloriranih ogljikovodikih.

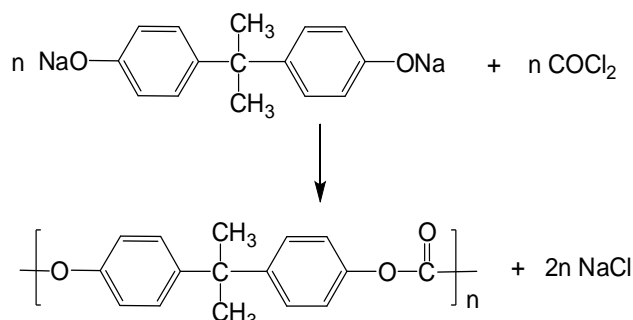
Predelujemo ga lahko z injekcijskim stiskanjem in pihanjem, ekstrudiranjem.

Uporaba: v gradbeništvu (zasteklitev, strešni elementi, solarna tehnika), v elektrotehniki (releji, ohišja, elektroizolacijske folije), v avtomobilski industriji (deli vozil, armaturne plošče), tehnični predmeti (deli strojev, gospodinjski aparati, orodje), športna oprema, v medicini, v prehrabeni industriji za embalažo.

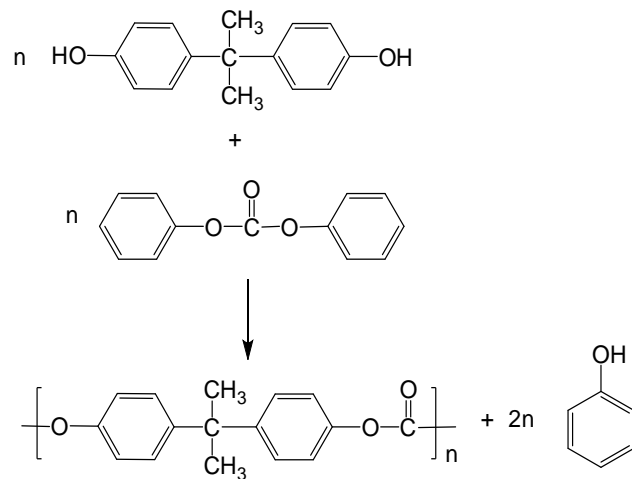


Slika: Polikarbonati se uporabljajo ...

Sinteza PC na osnovi bisfenola A poteka s fosgeniranjem (fosgen je toksičen!) natrijevega bisfenolata (Natrijevega bisfenolat nastane v reakciji bisfenola A z NaOH.), ali pa s preestrenjem difenil karbonata z bisfenolom A.



Slika: Sinteza PC na osnovi bisfenola A s fosgeniranjem natrijevega bisfenolata



Slika: Sinteza PC s preestrenjem difenil karbonata z bisfenolom A.

### *Nenasičeni poliestri*

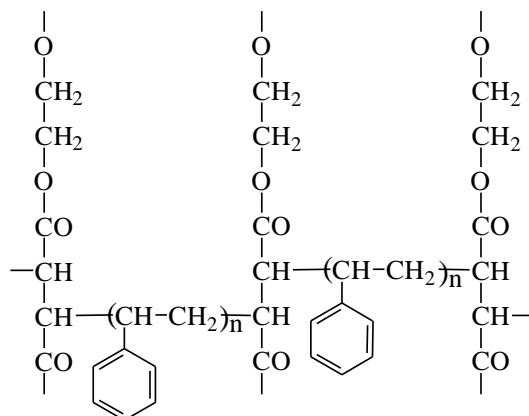
Nenasičeni poliestri so linearni nizkomolekularni polimeri, ki **vsebujejo C=C dvojne vezi**.

Sintetiziramo jih iz nasičenih diolov in nenasičenih in nasičenih dikarboksilnih kislin. Na njihove lastnosti vplivamo s sestavo:

- z vrsto in količino kislin: npr.: anhidrid maleinske kisline, anhidrid ftalne kisline, fumarjeva kislina, izo- in tereftalna kislina, tetrahidroftalna kislina, adipinska kislina, ....
- z vrsto in količino alkoholov: 1,2-propilen glikol, etilen glikol, dietilenglikol, 1,3-butandiol, bisfenol A, bromirani dioli,....

Nenasičene poliestre raztopimo v topilu - vinilnem monomeru (največkrat v stirenu), ki je hkrati komonomer za nadaljnjo kopolimerizacijo. Raztopine nenasičenih poliestrov v kopolimerizirajočih topilih imenujemo nenasičene poliestrske smole.

Z dodatkom iniciatorjev in aktivatorjev nenasičeni poliestri kopolimerizirajo z vinilnim monomerom (stiren) po mehanizmu verižne kopolimerizacije v trd, **zamrežen duromer**.



Slika: S stirenom zamrežen nenasičeni poliestri.

Uporaba nenasičenih poliestrov: v gradbeništvu (fasadni elementi, montažni elementi, valovite plošče, hidroizolacija, strešni element, obloge in premazi za tla, dodatek betonu, polimerni marmor,...), v transportu (čolni, plovila, notranje stene in deli na ladjah, cisterne, kontejnerji,...), v kemični industriji (rezervoarji za kemikalije, kadi za galvanizacijo, cevi, cevovodi, silosi,...), v živilski industriji (rezervoarji za prehrabene izdelke, hladilnice,...), v elektroindustriji (ohišja za inštrumente, omarice, izolacija,...), v poljedelstvu (silosi, rezervoarji za tekočine in trdne snovi,...), ...



Slika: Uporaba nenasičenih poliestrov.

### *Alkidne smole*

Alkidne smole (ime izhaja iz **al**cohol in **acid**) so razvejeni poliestri z nizko molekulsko maso, topni v večini organskih topil.

Sintetiziramo jih iz večfunkcionalnih alkoholov (glicerol, sorbitol,...), dikarboksilnih kislin ali njihovih anhidridov (ftalna, adipinska, maleinska, ...) in nasičenih ter nenasičenih maščobnih kislin (nasičene: lavrinska, palmitinska, stearinska,..., nenasičene: oljeva, linolna, linolenska, ricinusova,...).

Alkidne smole na zraku zamrežujejo preko dvojnih vezi, ki izvirajo iz nenasičenih maščobnih kislin. Zamreženje poteče s kisikom ob uporabi sikativov (soli organskih kislin) v katalitskih količinah.

Uporabljamo jih kot "zračno sušeča" in "pečno sušeča" veziva za premaze, predvsem za zaščito kovinskih površin. Pri "sušenju" zamrežujejo dvojne vezi. Zamrežen premaz ("po sušenju") ni več topen v topilih. Zaradi njihove nizke cene so premazi na osnovi alkidnih smol zelo razširjeni. V glavnem so to premazi na osnovi organskih topil.



Slika: Uporaba alkidnih smol v premazih.