

POLIMERNI MATERIJALI

Dr. sc. Branka Andričić, izv. prof.
Zavod za organsku tehnologiju

Recenzentice:

Prof. dr. sc. Tonka Kovačić

Dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić, izv. prof.

Split, 2010.

Literatura

- Z. Janović, Polimerizacije i polimeri, HDKI-Kemija u industriji, Zagreb, 1997.
- B. Andričić, Prirodni polimerni materijali, Priručnik za predavanja, Sveučilište u Splitu, Split, 2008.
- I. M. Campbell, Introduction to Synthetic Polymers, Oxford Univ. Press, Oxford, 2000.
- T. A. Oswald, G. Menges, Material Science of Polymers for Engineers, Hanser Publ., Munich, 1995.

[Sadržaj]

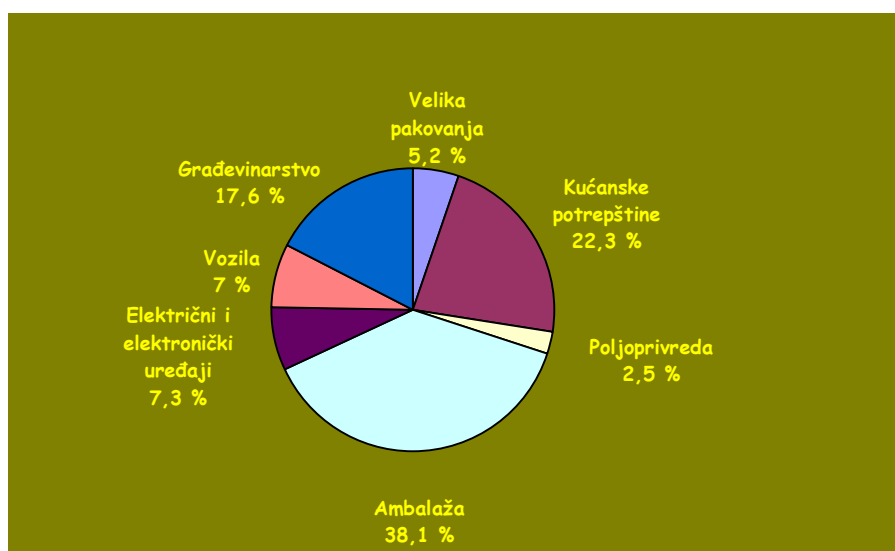
- | | |
|--|---|
| 1. Uvod | 10. Vlakna |
| 2. Struktura i svojstva polimera | 11. Ljepila (adhezivi) |
| 3. Otopine polimera | 12. Premazi |
| 4. Klasifikacija polimernih materijala | 13. Dodatci (aditivi, modifikatori) |
| 5. Sintetski organski polimerni materijali | 14. Općenito o razgradnji polimera |
| 6. Sintetski anorganski i anorgansko-organski polimerni materijali | 15. Mješavine polimera |
| 7. Prirodni polimerni materijali | 16. Polimerni kompoziti |
| 8. Biorazgradljivi polimeri | 17. Oporaba plastičnog i gumenog otpada |
| 9. Visokotemperaturni polimeri | |

1. UVOD

- Doba u povijesti nazvana su po materijalima koji su imali najveći utjecaj na razvoj društva (npr.: kameno, brončano i željezno doba)
- Najvažniji materijali modernog doba su keramika, čelik i **plastika** (plastikom se nazivaju sintetski polimerni materijali, ali ne i elastomeri)
- Napredak tehnologije izravno je povezan s razvojem novih materijala

Godišnja potrošnja plastike u svijetu:

- danas: oko 200 mil. tona
(oko 30 kg/stanovniku), u Europi oko 100 kg/st.
- prije 50 godina: oko 5 mil. tona
(oko 1,6 kg/stanovniku)



Ukupna potrošnja plastike u Europi po područjima primjene

1.1. KRONOLOŠKI PRIKAZ PROIZVODNJE OSNOVNIH POLIMERIH MATERIJALA

- modificiranje prirodnih polimera (vulkanizacija prirodnog kaučuka, nitriranje i aciliranje celuloze)
- 1907. dobiven **bakelit** reakcijom fenola i formaldehida
- 1920. proizveden **sintetski kaučuk**, kopolimer butadiena i stirena
- 1930. prva proizvodnja **polistirena**
- 1931. proizvodnja **PVC**-a, iako je prvi put sintetiziran 1838.
- 1933. početak proizvodnje **poli(metil-metakrilata)**, *plexiglasa*, "organskog stakla"
- 1938. proizvodnja **poliamida**, tj. poli(heksametilenadipamida), *Nylona*
- 1939. prva komercijalna proizvodnja **polietilena**
- 1940. proizvodnja **poliuretana** iz diizocijanata i diola

- 1941. **nezasićeni poliesteri** iz anhidrida maleinske kiseline i glikola umreženi stirenom
- 1941. sintetiziran **poli(etilen-tereftalat)** kondenzacijom tereftalne kiseline i etilen-glikola; proizvodnja počela nakon II svjetskog rata (vlakna *Terilen* i *Dacron*, plastomer PET)
- 1953. **polipropilen** sintetiziran uz Ziegler-Natta katalizatore
- 1958. **polikarbonati**
- .
- .
- biorazgradljivi polimeri
- elektrovodljivi polimeri
- kapljeviti polimerni kristali
- polimeri visokotemperaturne postojanosti...

1.2. Sistematizacija polimera

Podjela polimernih materijala s obzirom na porijeklo

1. prirodni
2. modificirani prirodni
3. sintetski (organski i anorganski)

Podjela prema reakcijskom mehanizmu polimerizacije:

1. adicijski (lančani)
2. kondenzacijski (stupnjeviti)

Podjela prema tipu ponavljanih jedinica:

1. homopolimeri
2. kopolimeri

Podjela prema obliku makromolekule:

1. ravnolančani
2. razgranati
3. umreženi

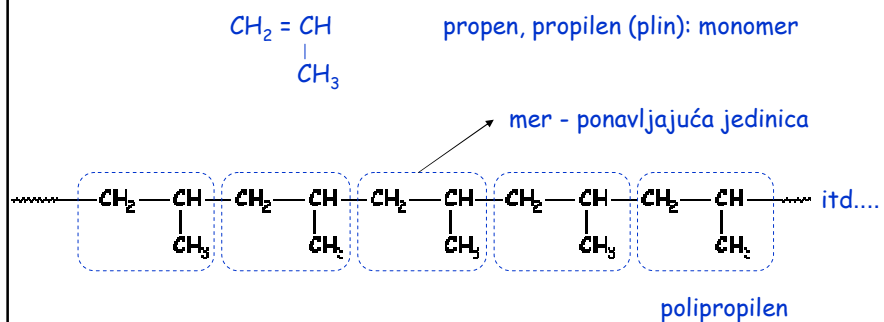
1.3. Osnovni pojmovi

- **POLIMER** - riječ grčkog podrijetla nastala od riječi *poli* (mnogo) i *meros* (dio) (J.J. Berzelius, švedski kemičar, 1827.)
- Pod pojmom **POLIMERI** danas se podrazumijevaju sve sintetski priređene i modificirane prirodne makromolekule.
- **POLIMER** - tvar sastavljena od vrlo velikih molekula (*makromolekula*) čija molekulna masa može biti od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna, pa su i njihove dimenzije vrlo velike, promjera 10....1000 nm.
- **MONOMER** - mala molekula koja procesom sinteze daje polimer

- **MER** - ponavljajuća jedinica u makromolekuli (*eng. constitutional repeating unit; CRU*)
- **STUPANJ POLIMERIZACIJE** (n, x) - broj ponavljajućih jedinica u nekoj polimernoj molekuli (*eng. degree of polymerization: DP*)
- **OLIGOMER** - za razliku polimera, sastavljen od kraćih lanaca, 2-50 ponavljanih jedinica
- U makromolekulama **meri** su povezani **kovalentnom vezom** i tvore **temeljni lanac** (*eng. backbone*).

- Svaka molekula monomera mora imati barem **jednu dvostruku vezu** ili **dvije funkcionalne skupine** (di-alkoholi, di-kiseline, di-amini, aminokiseline).
- **Adicijskom ili lančanom polimerizacijom** uz "otvaranje" dvostrukih veza nastaju **adicijski ili lančani polimeri**.
- **Kondezacijskom ili stupnjevitom polimerizacijom** tj. reakcijom funkcionalnih skupina monomera nastaju **kondenzacijski ili stupnjeviti polimeri**.
- Broj mera u makromolekuli mora biti dovoljno velik da se smanjenjem ili povećanjem za jednu jedinicu većina svojstava značajno ne mijenja.

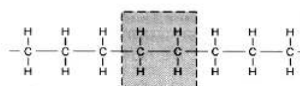
monomer \neq mer



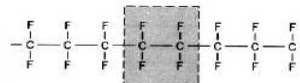
- Ovo je primjer lančane polimerizacije

Temeljni (osnovni) lanac i meri
nekih adicijskih (lančanih) polimera

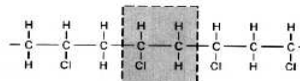
polietilen (PE)



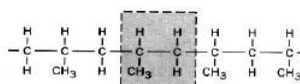
poli(tetrafluor-etilen) (PTFE)



poli(vinil-klorid) (PVC)



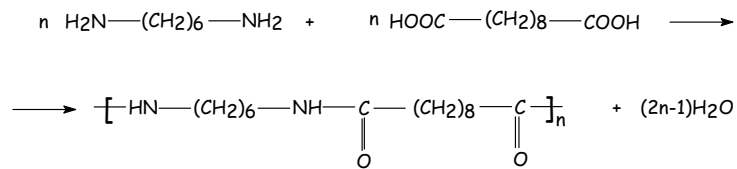
polipropilen (PP)



Kondenzacijska polimerizacija

heksametilendiamin

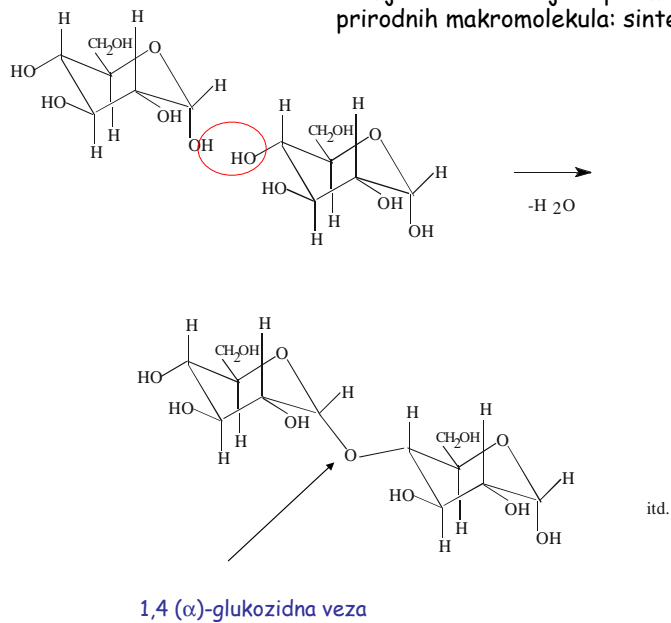
sebacinska kiselina



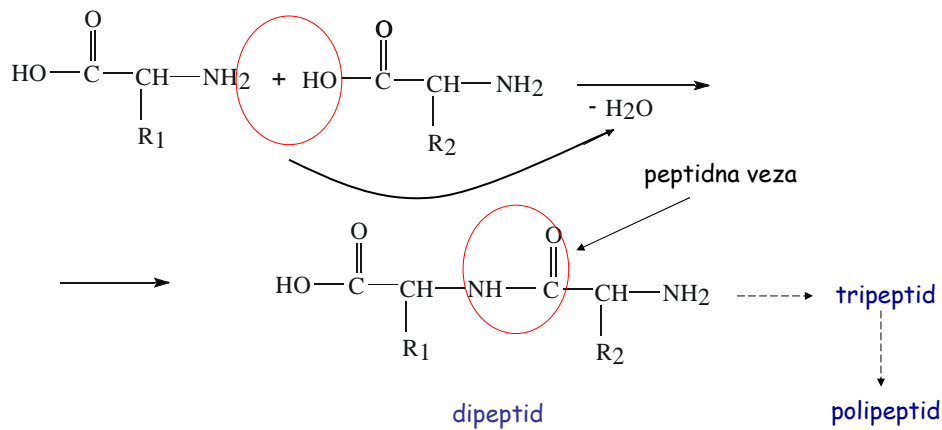
poli(heksametilen-sebacamid) ili Nylon 6,10

Umjesto sebacinske kiseline (1,10-dekandikiseline) za sintezu može se upotrijebiti sebacoildiklorid pa je nusprodukt HCl.

Primjer kondenzacijske polimerizacije kod prirodnih makromolekula: sinteza škroba



Kondenzacijska reakcija aminokiselina i nastajanje proteina



Napomena: u sintezi škroba i proteina prikazane su sumarne reakcije; u prirodi nastaju složenim biokemijskim, enzimski kataliziranim reakcijama.

2. Struktura i svojstva polimera

2.1. Molekulska struktura

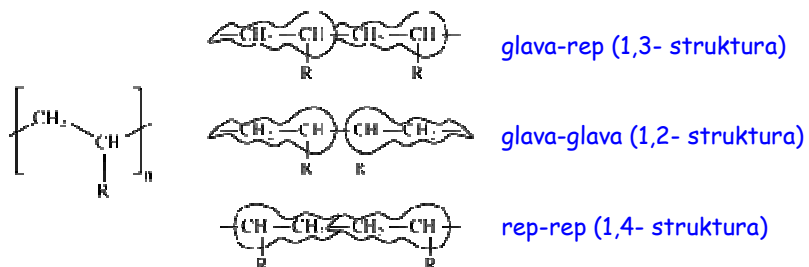
2.1.1. Konfiguracija makromolekula

- prostorni razmještaj atoma ili skupina atoma oko jednog ugljikovog atoma u molekuli (struktura glava-rep, stereoregularnost)
- određena je pri nastajanju polimera
- ne može se mijenjati bez kidanja kemijskih veza i stvaranja novih

Osnovne konfiguracije vinilnih polimera s obzirom na **raspored ponavljajućih jedinica** su:

- 1,3 - struktura ili struktura «glava-rep»
- 1,2- ili 1,4-struktura ili strukture «glava-glava» odnosno «rep-rep»

Konfiguracija vinilnih polimera

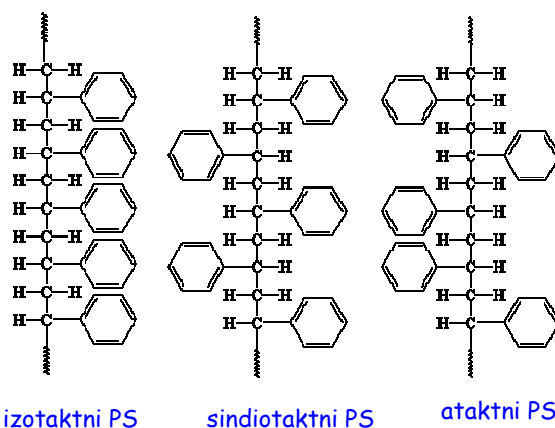


Ako je R:

- Cl: poli (vinil-klorid)
- CN: poli(akrilonitril)
- CH₃CO-: poli(metakrilat)
- C₆H₅: polistiren

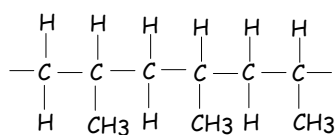
Konfiguracije polimera s tercijskim C-atomom

Primjer 1: polistiren (PS)

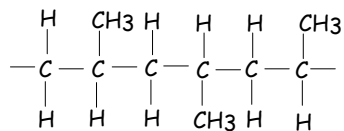


Izotaktni polistiren ne može se za sada uspješno polimerizirati.

Primjer 2: polipropilen (PP)

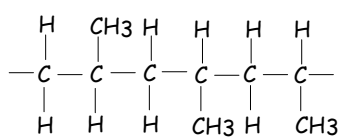


izotaktni PP

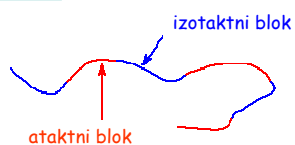


sindiotaktni PP

sinteza uz različite
metalocenske katalizatore

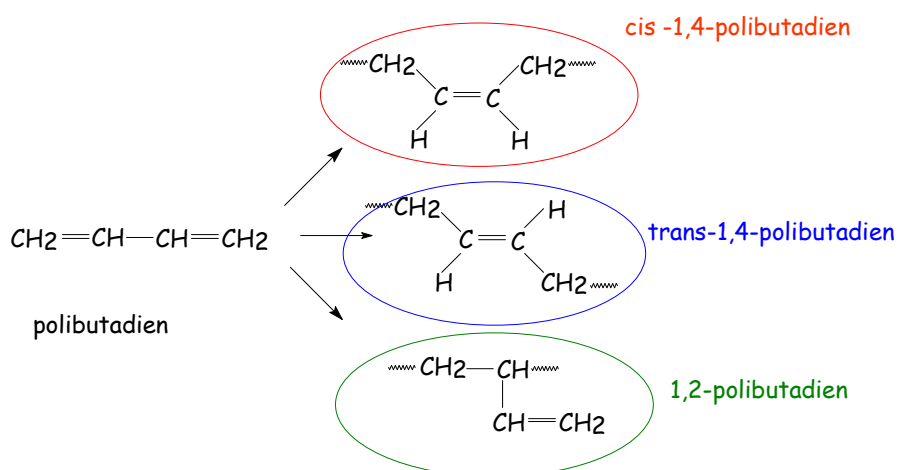


ataktni PP



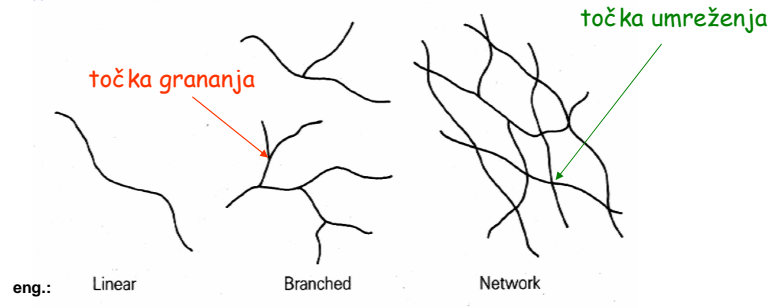
stereoblok konfiguracija PP
(termoplastični
elastomer)

Konfiguracija dienskih polimera



Makromolekule polimera s obzirom na oblik mogu biti:

- linearne
- razgranate
- umrežene



S obzirom na tip monomera polimeri se dijele na:

- HOMOPOLIMERE (sintetizirani iz jednog monomera)
- KOPOLIMERE (sintetizirani iz dva ili više monomera)
 - statistički (*eng. random*)



- naizmjenični (*eng. alternating*)



- blok (*eng. block*)



- cijepljeni (*eng. graft*)

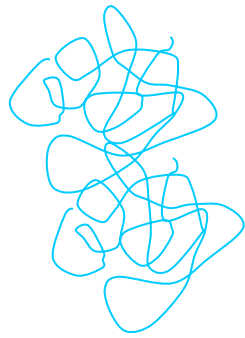


2.1.2. Konformacija makromolekula

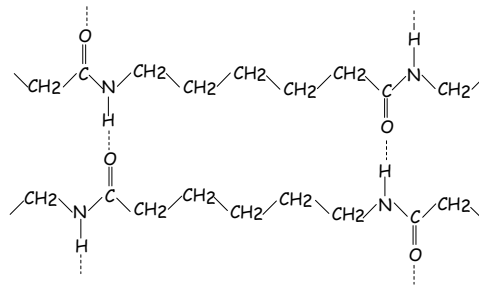
- odnosi se na oblik cijele molekule
- rezultat je rotacija oko pojedinih C- C veza zbog djelovanja topline ili sekundarnih veza među makromolekulama (vodikove veze, dipol-dipol veze, van der Waalsove veze)

Makromolekula može postojati u sljedećim konformacijama:

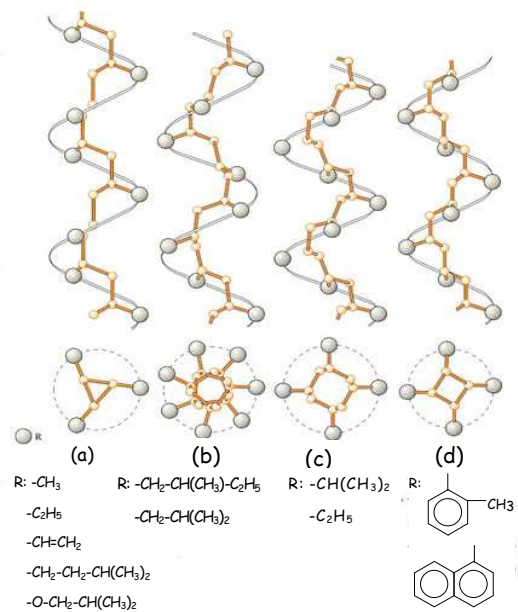
- statistično klupko
- cik-cak konformacija
- helikoidna konformacija (kod izotaktnih sintetskih polimera i proteina-najmanje steričke smetnje)



statističko klupko
-nepostojanje sekundarnih veza

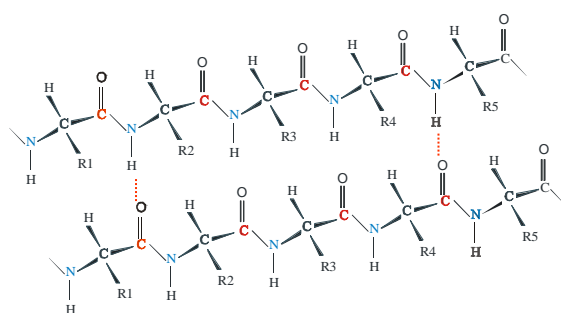


cik-cak konformacija
poli(ε-kaprolaktama)
-postojanje vodikovih veza)



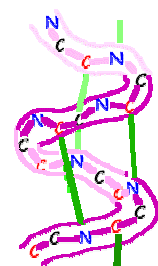
Helikoidne konformacije vinilnih polimera

Konformacije proteina



cik-cak konformacija proteina (paralelna)

-može biti i antiparalelna

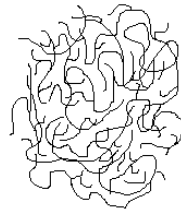


N - dušik
 C - alfa ugljik
 C - karbonilni ugljik
 - - - - - vodikova veza

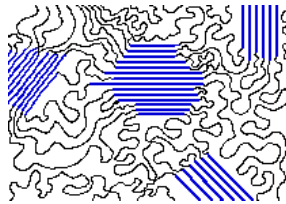
helikoidna konformacija proteina

2.2. Nadmolekulska struktura polimera

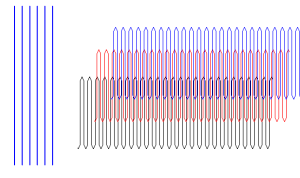
- rezultat je slaganja makromolekula, a kao posljedica postojanja sekundarnih veza (Van der Waalsove, dipol-dipol i vodikove veze)



amorfno



kristalasto



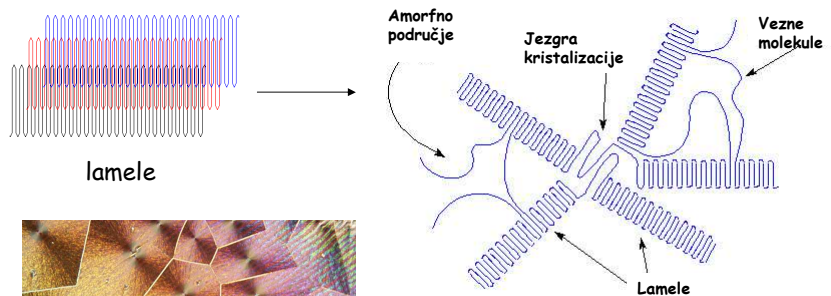
kristalno (izduženo i savijeno)

Stupanj kristalnosti - udio kristalne faze u kristalastom polimeru ovisi o:

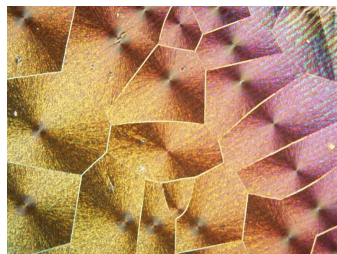
- duljini osnovnog lanca
- grananju osnovnog lanca
- intermolekulskim i intramolekulskim vezama

Orijentiranjem polimernih lanaca nastaje viši stupanj središtenosti (vlakna).

Hlađenjem koncentriranih polimernih otopina ili taljevina (npr. poliolefina) vrlo pravilnim slaganjem savijenih lanaca (lamela) nastaju blokovi makromolekula približno sfernog oblika - sferoliti:

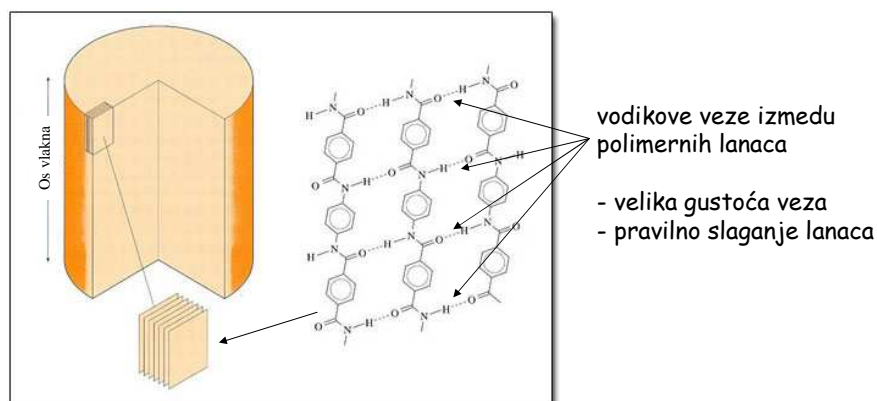


Polimerni kristalasti sferolit



Sferoliti PEO

Kristalična struktura aramidnog vlakna (kristaličnost skoro 100%)



- Posljedica takve strukture je velika čvrstoća, toplinska postojanost i postojanost na djelovanje kemikalija.

2.3. Fizička stanja polimera

Agregatna (fazna) stanja tvari, općenito su :

- čvrsto
- kapljevito
- plinovito
- plazma

Makromolekulske sustave nije moguće potpuno opisati navedenim stanjima.

Polimeri u čvrstom stanju djelomično su kristalni ili potpuno amorfni, a u kapljevito stanju su vrlo viskozne kapljevine (većinom amorfni, ali mogu biti i sredene strukture kao LCP).

Polimeri ne prelaze u plinovito stanje (o plazmi da i ne govorimo), već se pri višim temperaturama razgrađuju.

Zbog veličine makromolekula, konfiguracije, konformacija i sekundarnih veza, ovisno o temperaturi a time gibljivosti segmenata i čitavih makromolekula, polimeri postoje u četiri fizička ili deformacijska stanja (1 kristalno i tri amorfna):

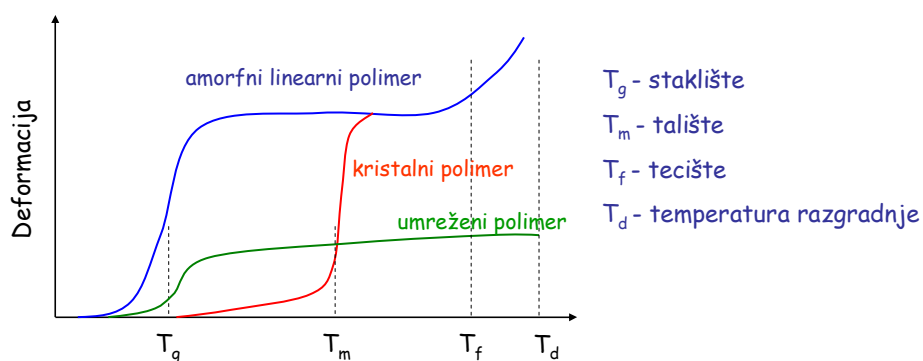
- **kristalnom** - uređena struktura bez pokretljivosti makromolekula i njihovih segmenata
- **staklastom**: makromolekule u statističkoj konformaciji, postoje samo vibracijska gibanja - promjena valentnih kutova i veza
- **gumastom**: postoje gibanja segmenata makromolekula - elastična deformacija
- **kapljastom (viskofluidnom)**: velika gibljivost čitavih makromolekula - plastična deformacija

Talište, T_m - prijelaz iz kristalnog u viskofluidno stanje

Staklište, T_g - prijelaz iz staklastog u gumasto stanje

Tecište, T_f - prijelaz iz gumastog u viskofluidno stanje

Karakteristični prijelazi prikazuju se termomehaničkim krivuljama - prikazuju ovisnost deformacije ili specifičnog volumena o temperaturi.



Ako je staklište ispod sobne temperature (temp. uporabe) kaže se da materijal ima gumastu amorfnu fazu (PE, PP).

Ako je staklište iznad sobne temperature (temp. uporabe) kaže se da materijal ima staklastu amorfnu fazu (PMMA, PS)

2.4. Mehanička svojstva polimernih materijala

Mehanička svojstva

- ponašanje materijala pod utjecajem mehaničkog naprezanja
- kod polimernih materijala ovise o prirodi i strukturi makromolekula te vrsti i količini dodataka
- zbog velikih polimernih molekula ta svojstva su vremenski ovisna

Najčešće se određuju svojstva naprezanje-deformacija.

DEFORMACIJA - promjena oblika ili veličine uzorka materijala primjenom sile

Elastična deformacija - povratni tip deformacije: nakon prestanka djelovanja sile tijelo se vraća u prvobitan oblik (elastomeri).

Plastična deformacija - nepovratna deformacija: nakon prestanka djelovanja sile tijelo se ne vraća u prvobitan oblik. U području plastične deformacije prisutna je i elastična deformacija pa se tijelo za taj iznos (djelomično) vrati u prvobitan oblik.

Lom - tip nepovratne deformacije nakon što materijal prođe kroz elastičnu (ili elastičnu i plastičnu) deformaciju. U točki loma akumulirane sile dovoljne su da uzrokuju razdvajanje makromolekula i lom.

Sila naprezanja (σ) određuje se s obzirom na ukupno istezanje (ϵ):

$$\epsilon = (l - l_0) / l_0$$

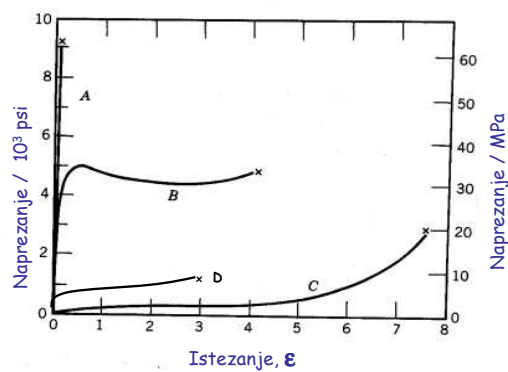
l - duljina uzorka pri određenom naprezanju

l_0 - početna duljina uzorka

$$\sigma = E \epsilon$$

E - konstanta proporcionalnosti, Youngov modul ili modul elastičnosti

Osnovni oblici krivulja naprezanje - istezanje



A - tvrdi i kruti (plastomeri i duromeri)

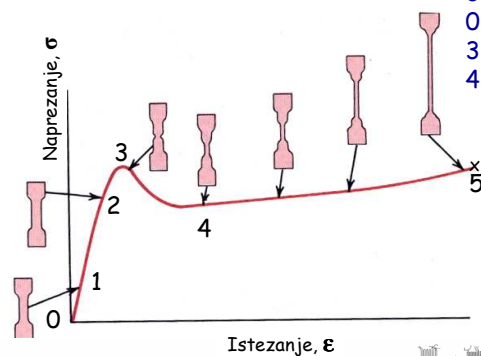
B - tvrdi i žilavi (plastomeri)

C - savitljivi i žilavi (elastomerni materijali)

D - savitljivi i lomljivi materijali

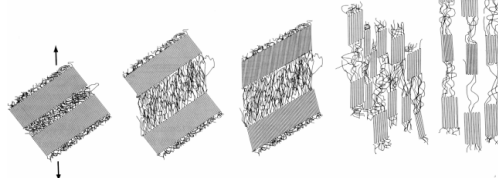
psi - pound per square inch

Krivulja naprezanje-istezanje plastomera



- 0...1 - područje proporcionalnosti
- 0...2 - područje elastične deformacije
- 3...4 - područje plastičnog tečenja
- 4...5 - područje popuštanja

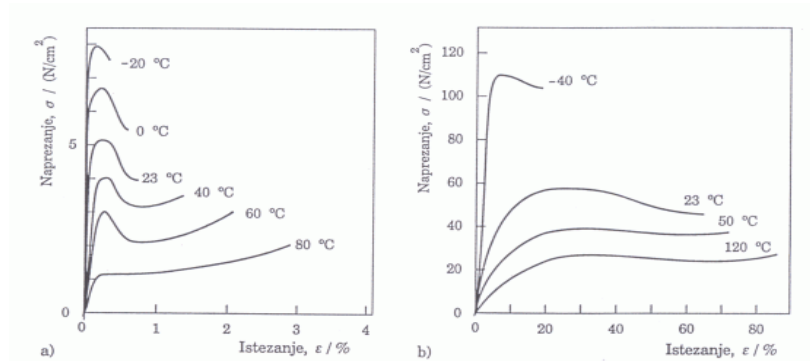
- 1... σ_H - granica proporcionalnosti
- 2... σ_e - granica elastičnosti
- 3... σ_v - granica razvlačenja
- 3... R_m - rastezna (vlačna) čvrstoća
- 5... R_p - prekidna čvrstoća (u ovoj točki materijal puca)



R_m - naprezanje što ga izaziva maksimalna sila po presjeku epruvete

Kada je $R_p > \sigma_v$ tada je $R_m = R_p$.

- Mehanička svojstva polimera odnosno oblik krivulje naprezanje-istezanje ovisna su o temperaturi tj. o tome je su li mjerenja provedena ispod ili iznad staklišta materijala.
- Utjecaj temperature na mehanička svojstva određuje temperaturno područje upotrebe materijala.



Utjecaj temperature na oblik krivulje naprezanje-istezanje
a)PVC-a, b)PA 66

3. Otopine polimera

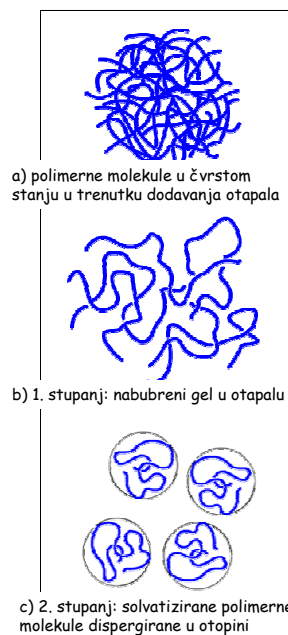
Svi polimeri ne mogu se otopiti. Proces otapanja topljivih polimera može trajati od nekoliko minuta do nekoliko dana ili tjedana.

Topljivost polimera ovisi o temperaturi, otapalu te o svojstvima pojedinog polimera:

- **molekulskoj masi**: pri određenoj temperaturi topljivost polimera opada s povećanjem molekulske mase

- **kristaličnosti**: topljivost se smanjuje s povećanjem udjela kristalične strukture; topljivost kristalinih polimera može se poboljšati zagrijavanjem do temperature nešto niže od tališta kristalične faze (npr. otapanje linearnog PE)

- **grananju:** općenito topljivost se povećava s granatošću, ali samo do određene granice; dugolančana granatost smanjuje topljivost
- **stupnju umreženja:** topljivost se smanjuje s povećanjem stupnja umreženja; visokoumreženi polimeri su netopljivi (i netaaljivi)
- **polarnosti:** polarni polimeri otapaju se u polarnim, a slabo polarni ili nepolarni u nepolarnim otapalima; npr: polarni poli(akrilamid), poli(akrilna kiselina) i poli (vinil-alkohol) otapaju se u vodi, a slabo polarni PS, PMMA, PVC otapaju se u nepolarnim otapalima. Slično: nylon 6,6 je kristalast polimer, ali se može otopiti pri sobnoj temperaturi u pogodnom polarnom otapalu



- Kada se neki polimer stavi u otapalo ukoliko su privlačne sile između polimernih segmenata slabije od privlačnih sila polimer-otapalo dolazi do prodiranja molekula otapala između polimernih lanaca, povećava se volumen polimerne matrice i "odmotavaju" se lanci. Polimerni segmenti su "solvativirani" (a)

- Daljnjom apsorpcijom otapala nastaje nabubreni gel (b). Kod nekih polimera proces se zaustavlja na ovom stupnju (visokokristalični ili umreženi polimeri)

- Ako su interakcije polimer-otapalo dovoljno jake polimerni lanci se još više razmiču, potpuno solvativiraju i dispergiraju u otapalu. Polimerni lanci zajedno s molekulama otapala između lanaca zauzimaju određeni volumen koji se naziva *hidrodinamički volumen* polimernog klupka

- Topljivost polimera u nekom otapalu može se predvidjeti poznavanjem parametara topljivosti otapala i polimera (δ):

Otapalo	δ_s (MPa ^{1/2})	Polimer	δ_p (MPa ^{1/2})
Aceton	20.3	Polibutadien	14.6–17.6
Benzen	18.8	Polikloropren	15.2–19.2
Ugljikov tetraklorid	17.6	Polietylen	15.8–18.0
Kloroform	19.0	Poliizobutilen	14.5–16.5
Cikloheksanon	16.8	Polipropilen	18.9–19.2
Etanol	26.0	Poli(acrylonitril)	25.3–31.5
n-Heksan	14.9	Poli(metil–metakrilat)	18.4–26.3
Metanol	29.7	Poli(vinil–acetat)	18.0–19.1
Metilen klorid	19.8	Poli(vinil–alkohol)	25.8
n-Pentan	14.3	Poli(vinil–klorid)	19.2–22.1
Toluen	18.2	Polistiren	17.4–21.1
Voda	47.9	Nylon 6.6	27.8

Da bi polimer bio topljiv u nekom otapalu razlika parametara topljivosti otapala i polimera treba biti manja od 4 (nylon 6,6 je topljiv u toluenu, ali nije u vodi).

- Otapala polimera mogu biti "**dobra**" (dominiraju interakcije polimer-otapalo) i "**loša**" (dominiraju interakcije polimer-polimer).
- Stanje sustava u kojem su interakcije polimer-polimer i polimer-otapalo izjednačene naziva se **theta (θ)** stanje a ovisi o: temperaturi, sustavu polimer-otapalo i molekulskoj masi polimera.
- Svaki polimer ima θ stanje koje se postiže izborom odgovarajućeg otapala (θ otapalo) pri konstantnoj temperaturi ili podešavanjem temperature (θ temperatura) u odabranom otapalu.
- Snižavanjem temperature ili smanjenjem "dobrote" otapala (dodavanjem neotapala) moguće je razdvojiti polimer u frakcije različitih molekulskih masa

Θ otapala nekih polimera:

Polimer	Otapalo	Θ temperatura /°C
Polietilen	n-Hekasan	133
	n-Heksanol / Ksilen (70:30)	170
	n-Oktan	210
Polipropilen (atakt.)	n-Butanol / Ugljikov tetraklorid (33:67)	25
	n-Butanol / n-Heksan (32:68)	25
	Cikloheksanon	92
Polistiren	Benzen / n-Butanol (58:42)	35
	Cikloheksan	34-35
	Cikloheksanol	79-87
Poli(vinil-acetat)	Etanol	19
	Etanol / Metanol (40:60)	36

Θ otapala nekih polimera:

Polimer	Otapalo	Θ temperatura /°C
Poli(vinil-alkohol)	Etanol / Voda (41.5-58.5)	25
	Voda	97
Poli(vinil-klorid)	Cikloheksanon	22
	Dimetilformamid	36.5
Poli(akrilamid)	Metanol / Voda (2:3)	20
Poli(metil-metakrilat)	Aceton	-126
	Cikloheksanol	77.6
	Toluen	-65
	Dioksan / Voda (85:15)	25

3.1. Bubrenje polimera

Bubrenje polimera opisuje se stupnjem bubrenja (α) koji se definira promjenom volumena ili mase polimera u odnosu na početni volumen ili masu.

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \qquad \alpha = \frac{m - m_0}{m_0}$$

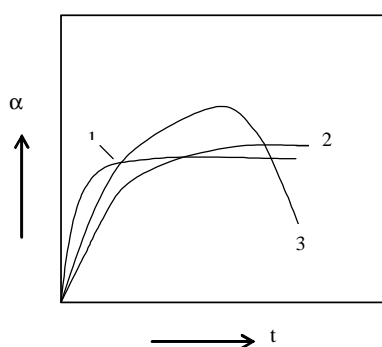
V_0, m_0 - volumen odnosno masa polimera prije bubrenja

V, m - volumen odnosno masa polimera nakon bubrenja

U praksi se stupanj bubrenja može odrediti mjerenjem količine otapala koju apsorbira 1 g polimera i računa se prema izrazu:

$$\alpha_t = \frac{V_0 - V_t}{m}$$

Ovisnost stupnja bubrenja o vremenu može se prikazati:



Kao karakteristiku polimera treba odrediti maksimalni, odnosno ravnotežni stupanj bubrenja (vodoravni dio krivulja 1 i 2) jer se u protivnom može dobiti pogrešan uvid u svojstva ispitivanog sustava.

Slika 2. Kinetika bubrenja: 1- brzo bubrenje, 2- sporo bubrenje, 3- neograničeno bubrenje (otapanje)

Kinetika bubrenja predstavlja promjenu stupnja bubrenja s vremenom:

$$d\alpha/dt = A (\alpha_{\infty} - \alpha_t) \quad (1)$$

α - stupanj bubrenja: količina otapala koju upije čvrsti polimer / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

A - konstanta ovisna o prirodi polimera / s^{-1}

α_{∞} - maksimalni (ravnotežni) stupanj bubrenja / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

α_t - stupanj bubrenja u vremenu t / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$

$d\alpha/dt$ - predstavlja nagib tangente u svakoj eksperimentalno određenoj točki na krivulji

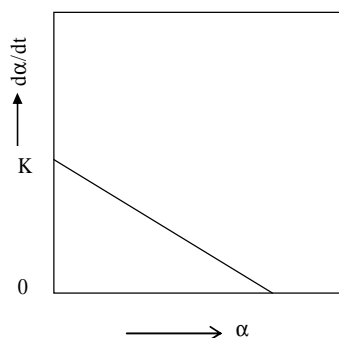
A i α_{∞} su značajke pojedinog sustava polimer-otapalo ovisne o okolnim uvjetima (temperaturi i otapalu).

Značajke A i α_{∞} određuju se iz grafičkog prikaza ovisnosti $d\alpha/dt = f(\alpha)$.

Dobije se pravac definiran izrazom:

$$d\alpha/dt = -A\alpha_t + A\alpha_{\infty} \quad (2)$$

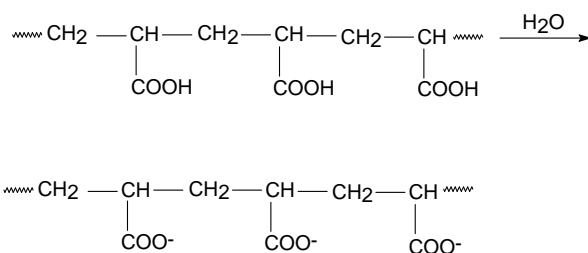
$$y = ax + b$$



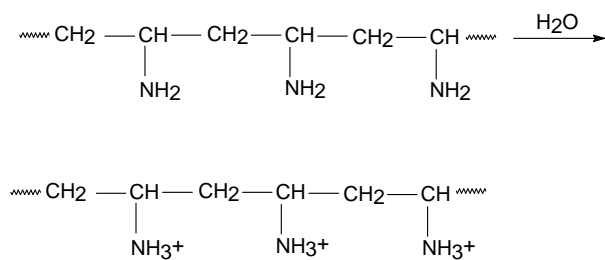
Konstanta A odredi se iz nagiba pravca, a iz odsječka na ordinati K izračuna se ravnotežni stupanja bubrenja.

3.2. Otopine polielektrolita

- polielektroliti su polimeri koji sadrže ionske funkcionalne skupine
- u otapalima disociraju pa temeljni polimerni lanac postaje električki nabijen
- električki su vodljivi



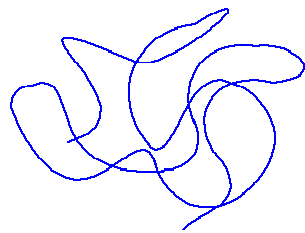
disocijacija poli(akrilne kiseline) u vodi - anionski polielektrolit



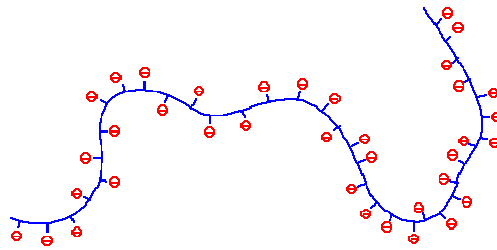
disocijacija poli(vinil-amina) u vodi - kationski polielektrolit

- polielektroliti imaju velik stupanj bubrenja

Zašto?



makromolekulske lance
zamišljamo kao isprepletene niti



lanci polielektrolita u otapalu se odvijaju i
zauzimaju veći hidrodinamički volumen zbog
odbijanja istoimenih naboja

Iz tog razloga polielektroliti imaju veliku moć apsorpcije kapljevina
(superapsorbensi) pa se tako poli(akrilna kiselina) koristi npr. pri izradi pelena.

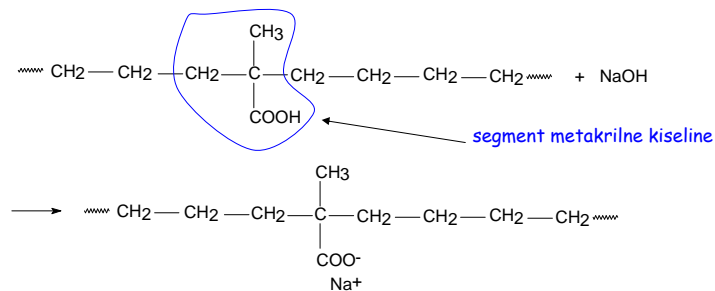
Viskoznost otopina polielektrolita smanjuje se povećanjem koncentracije
otopine jer se smanjuje hidrodinamički volumen pojedine makromolekule.

- Dodatkom jakog elektrolita (npr. NaCl) otopini polielektrolita dolazi do poništavanja naboja i smanjenja viskoznosti otopine.
- Što se događa?
Poništavanjem npr. negativnih naboja poli(akrilne kiseline) s Na⁺ ionima lanci polielektrolita ponovo poprimaju konformaciju statističkog klupka i manji hidrodinamički volumen:

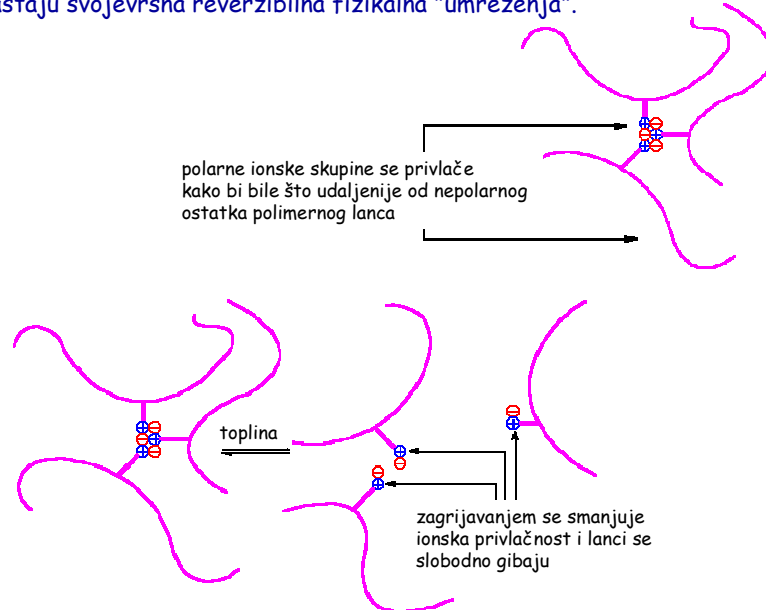


3.2.1. Ionomeri

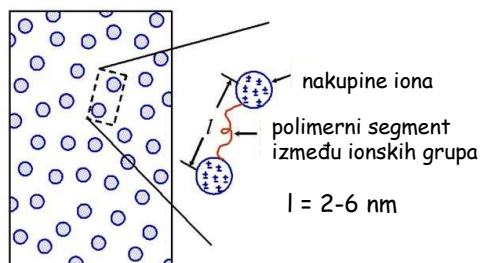
- Ionomeri su zasebna skupina polielektrolita koji se priređuju **kopolimerizacijom** neionskog monomera i ionskog monomera te neutralizacijom metalnim kationom (Na^+ ili Zn^{2+}).
- Sadržaj ionskog monomera je max 15 %.
- Primjer: **kopolimer** polietilena i metakrilne kiseline (*Surlyn*, DuPont):



Ionomeri imaju elastoplastomerna svojstva jer ionskim privlačenjem nastaju svojevrsna reverzibilna fizikalna "umreženja".



Shematski prikaz ionomernog sustava



Nafion (perfluorosulfonatni ionomer), DuPont:

- primjenjuje se kao specifična ion-selektivne membrana
- izvanredno postojan na kemikalije i toplinu
- posjeduje veliki stupanj apsorpcije vode

4. Klasifikacija polimernih materijala

❖ sintetski

- organski (npr.: PE, PP, PS, PVC, PA, PC, PMMA, sintetski kaučuci, fenol-formaldehidne smole, epoksidne smole, poliesterske smole)
- anorganski (silikoni, polisilani, poligermani, polistanani, polifosfazeni...)

❖ prirodni: pronađeni u prirodi kao dio biljaka ili životinjskih tkiva

- polisaharidi: celuloza, škrob, alginati ...
- bjelančevine ili proteini: vuna, svila, kolagen, kazein...
- prirodni kaučuk
- asfalt i druge prirodne smole

Prirodni polimerni materijali (**BIOPOLIMERI**) nazivaju se i polimernim materijalima iz **obnovljivih izvora** (*eng. renewable resources*).

Poli(laktidi) su skupina polimera koji se dobivaju sintetskim putem, ali od monomera dobivenih iz obnovljivih izvora:

- sintetiziraju se iz mliječne kiseline dobivene fermentacijom glukoze.

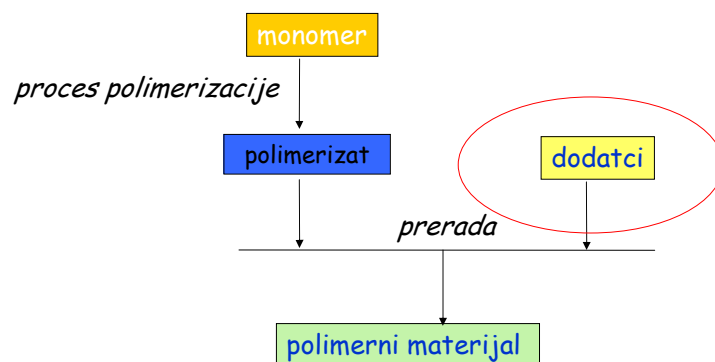
Poli(hidroksi-alkanoati) dobivaju se bakterijskom sintezom, a bakterije za rast i razvoj koriste biljni supstrat (opet: obnovljivi izvori)

❖ **modificirani prirodni**

- regenerirana celuloza
- modificirana celuloza

5. SINTETSKI ORGANSKI POLIMERNI MATERIJALI

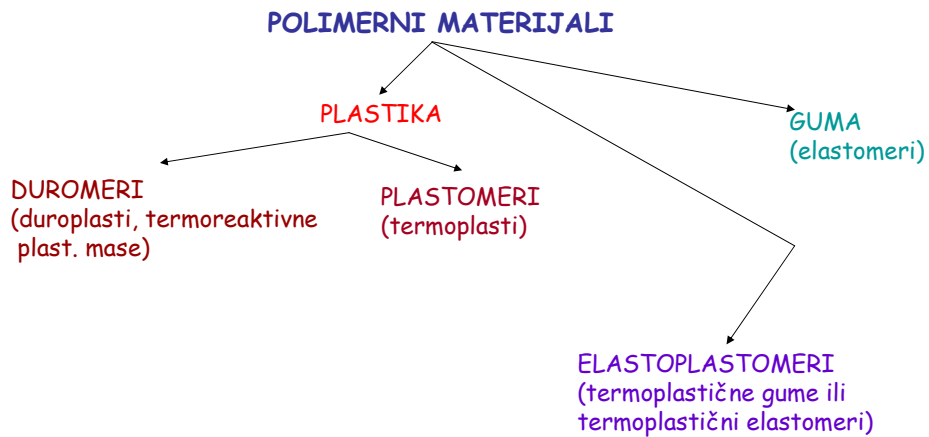
Shema dobivanja sintetskih polimernih materijala



Polimerizat se rijetko upotrebljava izravno nakon procesa polimerizacije.

Svojstva se poboljšavaju i modificiraju različitim dodatcima.

Podjela polimernih materijala s obzirom na ponašanje pri povišenoj temperaturi i primjenska svojstva:



- **Plastomeri** su tvari koje zagrijavanjem do temperature mekšanja ili taljenja ne mijenjaju kemijsku strukturu. Pri tim temperaturama mogu se oblikovati i hlađenjem zadržavaju taj oblik. Mogu biti amorfni ili kristalasti, linearne ili razgranate strukture.
- **Duromeri** su netaljive i netopljive polimerne tvari trodimenzionalne, umrežene strukture koja nastaje tijekom prerade. Pri dovoljno visokim temperaturama razgrađuju se zbog kidanja primarnih kemijskih veza. Amorfni su.
- **Elastomeri** su amorfne polimerne tvari koje su pri sobnoj temperaturi u gumastom stanju (staklište im je puno niže od temperature primjene) te imaju svojstvo elastične deformacije. Djelomično su umreženi.

- **Elastoplastomeri (termoplastični elastomeri)** su tvari koje se pri sobnoj temperaturi ponašaju poput elastomera, a pri povišenim temperaturama poput plastomera, što omogućava njihovu preradu i doradu.

S obzirom na područje primjene polimerni materijali upotrebljavaju se kao:

- visokotemperaturni materijali
- vlakna
- filmovi
- veziva u premazima
- ljepila

KRATICE OSNOVNIH POLIMERNIH MATERIJALA

Kratika	Polimer
PE	Polietilen
PE-HD	Polietilen visoke gustoće
PE-LD	Polietilen niske gustoće
PE-LLD	Linearni polietilen niske gustoće
PP	Polipropilen
PET	Poli(etilen-tereftalat)
PBT	poli(butilen-tereftalat)
PB	polibutadien
PMMA	Poli(metil-metakrilat)
PS	Polistiren
PVC	Poli(vinil-klorid)
PA	poliamid
PEO (PEOX)	Poli(etilen oksid)
PPO (PPOX)	poli(propilen oksid)
PAN	poliakrilonitril
CA	Celulozni acetat
CMC	Karboksimetilceluloza
EP	Epoksid
EPDM	Etilen-propilen-dien
IR	Poliizopren
PC	Polikarbonat

Poliamidi

PA 6 - polimer od ε-kaprolaktama
 PA 6,6 - polimer od heksametilendiamina i adipinske kiseline
 PA 6,10 - polimer od heksametilendiamina i sebacinske kiseline
 PA 11 - polimer od 11-aminoundekanske kiseline
 PA 12 - polimer od w-dodekalaktama

....Kratice osnovnih polimernih materijala

Kratika	Polimer
HIPS	polistiren visoke udarne žilavosti
POM	poli(oksi-metilen)
PEEK	poli(eter-eter keton)
PEI	poli(eter-imid)
PSU	polisulfon
PPS	poli(fenilen-sulfid)
PES	poli(eter-sulfon)
PPE	poli(fenilen-eter)
PTFE	poli(tetrafluoretilen)
PUR	poliuretan

TPE - termoplastični elastomeri
 SP - zasićeni poliesteri
 UP - nezasićeni poliesteri

Kopolimeri

ABS	akrilnitril/butadien/stiren
E/VAC	etilen/vinil-acetat (EVA)
E/P	etilen/propilen (EP)
MBS	metakrilat/butadien/stiren
S/B	stiren/butadien (SBR)
SAN	stiren/akrilonitril

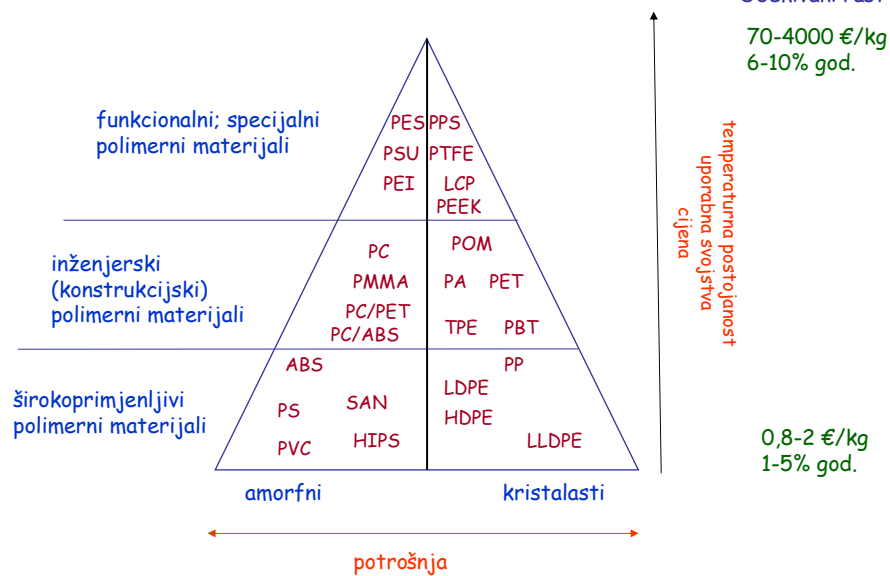
5.1. PLASTOMERI (plastomerni materijali)

Ponovimo:

- **Plastomeri** su tvari koje zagrijavanjem do temperature mekšanja ili taljenja ne mijenjaju kemijsku strukturu.
- Pri tim temperaturama mogu se oblikovati i hlađenjem zadržavaju taj oblik.
- Mogu biti amorfni ili kristalasti, linearne ili razgranate strukture.
- nastaju lančanim reakcijama polimerizacije (PE, PP, PVC, PS...) ili stupnjevitim reakcijama (PET, PBT, poliamidi...)

Sinonim: termoplasti

Piramida plastomernih materijala



Potrošnja nekih plastomera u Europi u 2005. god. (u mil. tona) i povećanje od 2004. god.

PE niske gustoće	8,3 (+1,5 %)
PE visoke gustoće	5,6 (+2,0 %)
Polipropilen	8,5 (+0,7 %)
Poli(vinil-klorid)	6,1 (+0,8 %)
Polistiren i ekspanzirani PS	3,4 (-0,4 %)
Poli(etilen-tereftalat)	2,6 (+5,4%)
Ostala plastika	5,7 (+1,2 %)

5.1.1. POLIETILEN (PE)



- plastomer iz skupine poliolefina; dobije se polimerizacijom plina iz skupine olefina etena (etilena)
- jednostavna molekulska struktura omogućava kristalizaciju
- kristalnost komercijalnih polietilena je 35...90 %
- gustoća je u rasponu 0,910...0,980 gcm⁻³
- makromolekule PE nisu potpuno linearne - sadrže određeni udio bočnih skupina - granatost
- s obzirom na duljinu bočnih lanaca razlikuje se kratkolančana i dugolančana granatost
- na temelju strukture i svojstava razlikuje se nekoliko vrsta PE

Gustoća, staklište i talište osnovnih vrsta PE

Naziv	Kratika	Gustoća/ gcm ⁻³	Staklište/ °C	Talište/ °C
Polietilen niske gustoće	PE-LD	0,910...0,932	-110 (-20)	98...115
Linearni polietilen niske gustoće	PE-LLD	0,925...0,940	-	122...124
Polietilen visoke gustoće	PE-HD	0,941-0,960	-90 (-20)	120...130
Polietilen vrlo velikih molekulskih masa	PE-UHMW	0,930...0,950	-	130...135

Veća granatost = manja gustoća

Osnovne značajke PE

- otporan na djelovanje većine kemikalija
- pri sobnoj temperaturi netopljiv u svim otapalima
- iznad 60°C postupno se otapa u toluenu, ksilenu, tetralinu i ugljikovom tetrakloridu
- veću postojanost na otapala ima PE veće gustoće
- **barijerna svojstva** (propusnost za plinove i pare) također se povećavaju s gustoćom (poliolefini općenito imaju relativno loša barijerna svojstva)
- podložan je foto-oksidacijskoj i toplinskoj razgradnji
- procesi razgradnje usporavaju se dodatkom stabilizatora i antioksidansa
- pretežito se upotrebljava za izradu ambalaže i različitih filmova



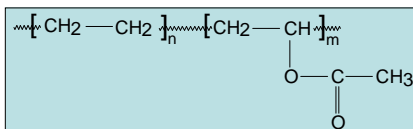
polietilen visoke gustoće



polietilen niske gustoće

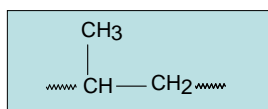


Etilen-vinilacetat (EVA): kopolimer etilena i vinil-acetata



- dobiva se visokotlačnim postupkom slično priroizvodnji PE-LD
- komercijalni proizvod sadrži 10...60 % VAC
- povećanjem udjela VAc-a smanjuje se kristalnost kopolimera, poboljšava prozirnost, sjaj, savitljivost i elastičnost
- topljiv je u većini organskih otapala, ali netopljiv u mastima i uljima
- za razliku od polietilena mješljiv je s nizom drugih polimera pa se upotrebljava za modificiranje njihovih svojstava (npr. adhezivnosti)
- upotrebljava se kao rastaljivo ljepilo (*eng.* hot-melt adhesive)

5.1.2. POLIPROPILEN (PP)



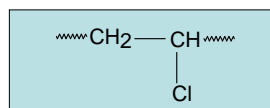
- proizvodi se iz propena (propilena) uz Ziegler-Natta katalizatore mehanizmom koordinativne polimerizacije
- komercijalni PP sadrži oko 90% izotaktne strukture, stupanj kristalnosti je 60...70%,
- gustoća PP je 0,90...0,91 gcm⁻³, a talište 160...170°C
- povećanjem udjela ataktne strukture snižava se gustoća, tvrdoća, čvrstoća...

Osnovne značajke polipropilena

- postojan je na djelovanje vode i organskih otapala
- zbog reaktivnog vodika na tercijarnom ugljiku podložan je oksidacijskoj razgradnji-dodaju se antioksidansi: supstituirani fenoli i amini)
- postojanost na UV zračenje poboljšava se dodatkom UV-stabilizatora
- tvrdi je, elastičniji i prozirniji od PE, a barijerna svojstva su im podjednaka
- u primjeni su homopolimeri, kopolimeri i kompoziti na bazi PP
- služi za izradu ambalaže i vlakana



5.1.3. POLI(VINIL-KLORID) (PVC)



- proizvodi se polimerizacijom vinil-klorida u suspenziji, emulziji, masi ili otopini, mehanizmom slobodnih radikala
- proizvod polimerizacije je bijeli prah, a finoća praha ovisi o tehnici polimerizacije
- PVC je skoro potpuno amorfan materijal, s tek 5...10% nepravilnih kristaličnih domena
- relativna molekulska masa izražava se preko K-vrijednosti određivanjem relativne viskoznosti otopina PVC-a, nakon čega se K-vrijednost očitava iz tablica (npr.: određivanje relativne viskoznosti 1% otopine PVC-a u cikloheksanonu pri 25°C)
- K-vrijednost PVC-a je u rasponu od 40 do 82 ($M_n=20000-100000$)

Osnovne značajke PVC-a

- PVC je krta i tvrd, proziran i teško prerađljiv materijal, staklišta pri oko 80°C, postojan na utjecaj vlage i kemikalija
- toplinski je relativno nestabilan
- kao takav imao bi vrlo usko područje primjene; stoga mu se svojstva modificiraju i poboljšavaju dodatkom omekšavala (20..30%), toplinskih i svjetlosnih stabilizatora
 - omekšavala za PVC su: esteri ftalne, sebacinske, adipinske i azelainske kiseline, krezil fosfati, epoksidirano sojino ulje...
 - toplinski stabilizatori za PVC su: metalne soli masnih kiselina...
- kako bi mu se područje primjene povećalo iznad 80°C dodaju mu se modifikatori toplinske postojanosti oblika
- na temelju svojstava PVC se dijeli na **kruti** i **savitljivi**
- dio PVC-a u polimernom materijalu uspješno se zamjenjuje punilima (kalcijev karbonat, drveno brašno)

Omekšani (savitljivi) PVC primjenjuje se za izradu vrećica za krv, podne obloge, brtve za prozore, stolnjake, obloge kabela, igraćaka, za izradu umjetne kože (skaja)...

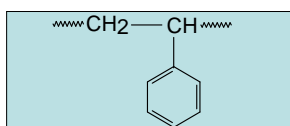


poli(vinil-klorid)

Kruti PVC upotrebljava se za izradu okvira prozora i vrata, roleta, vodovodnih, kanalizacijskih i drenažnih cijevi.



5.1.4. POLISTIREN (PS)



- proizvodi se radikalnom polimerizacijom stirena u masi (rjeđe) ili suspenziji (pearl-polimerizacija)
- polistirensko zrnje (perle) velike je čistoće, lako se ispiru i ekstrudira u granule

Osnovne značajke PS

- ataktni, amorfni PS je čvrst, tvrd, proziran, staklu sličan materijal, velike propusnosti za svjetlo
- ima izvrsna elektroizolacijska svojstva
- omekšava pri oko 100°C, a gornja temperatura primjene je 75°C
- iznad 300°C razgrađuje se uglavnom reakcijom depolimerizacije
- jednostavno se prevodi u pjenasti materijal niske gustoće

Pjenasti polistiren (EPS)

- naziva se još celularni, ćelijasti ili ekspandirani polistiren
- gustoća mu je od 5 do 300 kg/m³
- izvrstan je zvučni i toplinski izolator
- sredstva za pjenjenje su neutralni plinovi (pentan, heksan ili metilen-klorid) ili lako hlapljive kapljevine

Faze u pripremi pjenastog PS:

1. impregnacija PS plinom pri povišenom tlaku i temperaturi
2. predekspanzija zagrijavanjem vodenom parom
3. ekspanzija plina i staljivanje ekspandiranih zrna u kalupima predgrijanom vodenom parom

Alternativa: uvođenje lako hlapljive kapljive u taljevinu PS i ekstrudiranje.



PS ili HIPS (polistiren visoke udarne žilavosti)

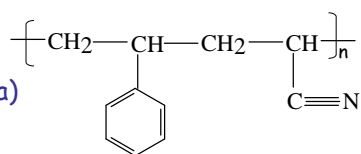


EPS (ekspandirani polistiren)

Što je HIPS?

- PS je tvrd i krh materijal, visoke čvrstoće i modula elastičnosti
- puca pri istezanju od $\approx 1\%$
- **kopolimerizacijom** s butadienom nastaje modificirani polistiren visoke udarne žilavosti (HIPS)
- u postupku polimerizacije nastaju homopolimeri (PS i PB), umreženi PB i cijepljeni kopolimer PS na PB
- sustav je dvofazan i predstavlja disperziju PB domena (3...12%) u PS matrici
- HIPS se može dobiti i **miješanjem** lateksa polistirena (ili kopolimera stirena i butadiena (SBR) i butadiena

- SAN (kopolimer stirena i akrilonitrila)



Povećanjem udjela akrilonitrila poboljšavaju se fizička svojstva i kemijska postojanost, ali se otežava preradljivost.

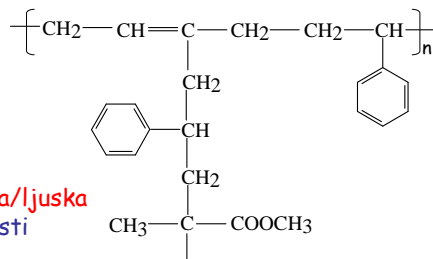
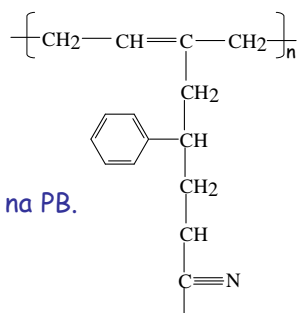
Terpolimeri stirena

- ABS (akrilonitril/butadien/stiren)

- u polibutadienskom lateksu kopolimeriziraju se stiren i akrilonitril
- pri tom nastaje SAN kopolimer i SAN cijepljen na PB.

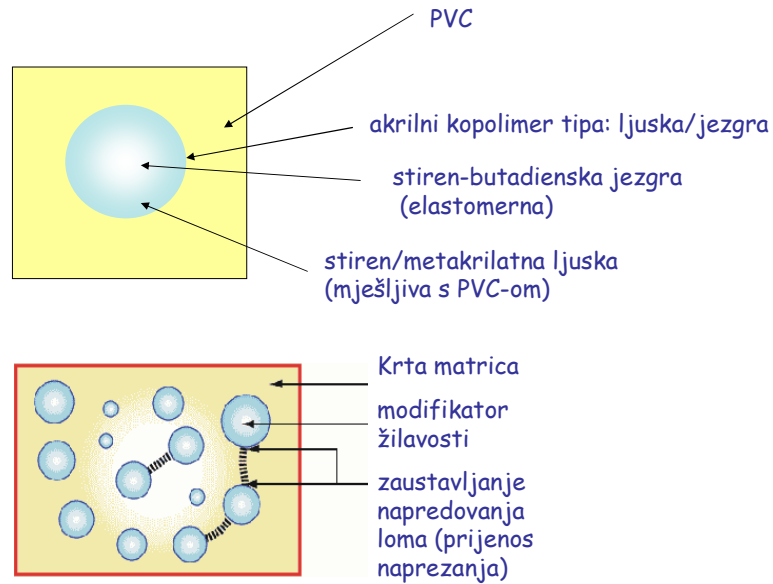
- MBS (metilmetakrilat/butadien/stiren)

- u prvom stupnju kopolimeriziraju se butadien i stiren
- u drugom stupnju stiren i metilmetakrilat graftiraju se na stiren/butadienski lanac

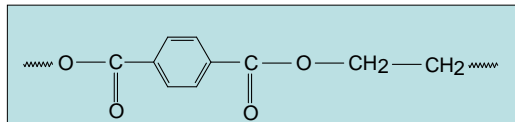


ABS i MBS terpolimeri imaju tzv. **ljezgra/ljuska strukturu** i služe kao modifikatori žilavosti npr. PVC-a i PC.

Princip modificiranja žilavosti



5.1.5. POLI(ETILEN-TEREFTALAT) (PET)



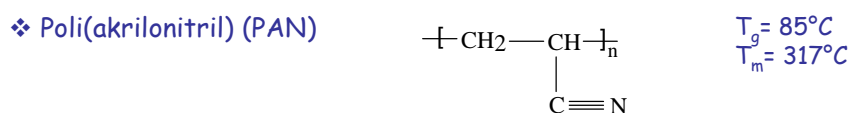
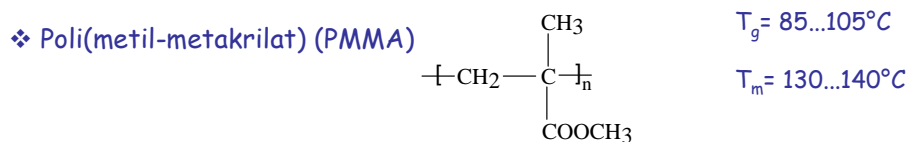
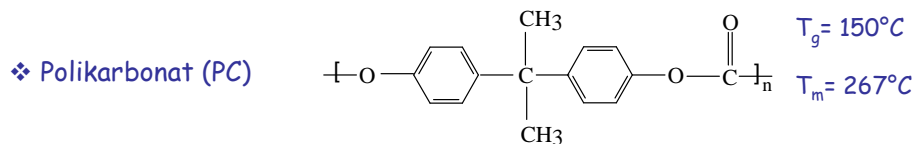
- Nastaje polikondenzacijskom reakcijom tereftalne kiseline ili di-metil tereftalata i etilen glikola
- pripada skupini alifatsko-aromatskih zasićenih poliestera
- polimerizacija se provodi obično iznad tališta poliestera, a dobivena taljevina se ekstrudira u vlakna (Terilen, Dacron) ili u granule za proizvodnju filmova i ploča



Osnovne značajke PET-a

- gustoća amorfne faze je $1,33 \text{ gcm}^{-3}$, a kristalične $1,50 \text{ gcm}^{-3}$
- amorfni PET je potpuno proziran, a kristalasti, ovisno o udjelu kristalne faze i veličini sferolita, mutan ili bijel
- staklište je pri oko 70°C , a talište pri oko 265°C
- dobra barijerna svojstva
- upotrebljiv je do 220°C (folije za pečenje)
- toplinski se razgrađuje iznad 300°C
- razgradnjom tijekom prerade i uporabe nastaje acetaldehid
- najbolje razrađen sustav uporabe

5.1.6. Ostali značajniji termoplastični materijali



❖ Poliamidi

	Monomer	Polimer		gustoća/gcm ⁻³	Staklište /°C	Talište/°C
		naziv	oznaka			
1.	ε-kaprolaktam	poli(ε-kaprolaktam)	PA 6	1,14	47	220
2.	heksametilendiamin + adipinska kiselina	poli(heksametilen-adipamid)	PA 6,6	1,14	50	255
3.	heksametilendiamin + sebacinska kiselina	poli(heksametilen-sebacamid)	PA 6,10	1,07	50	215
4.	heksametilendiamin + dekandikarbonska kis.	poli(heksametilen-dodekanamid)	PA 6,12	1,07	46	210
5.	11-aminoundekan kiselina	poliundekanamid	PA 11	1,04	42	190
6.	laurilaktam	poli(laurilaktam)	PA12	1,03	97	192
7.	trimetilheksametilendiamin + tereftalna kiselina		PA 6-3-T	1,12		220
8.	m-fenilendiamin + izoftaloil klorid	poli(m-fenilen-izoftalamid)	PA MPD-1 (Nomex)	1,38		netaljiv (razgradnja iznad 370)
9.	p-fenilendiamin + ftaloil klorid	poli(p-fenilen-tereftalamid)	Poliamid (Kevlar)			netaljiv (razgradnja iznad 500)

5.2. Duromeri

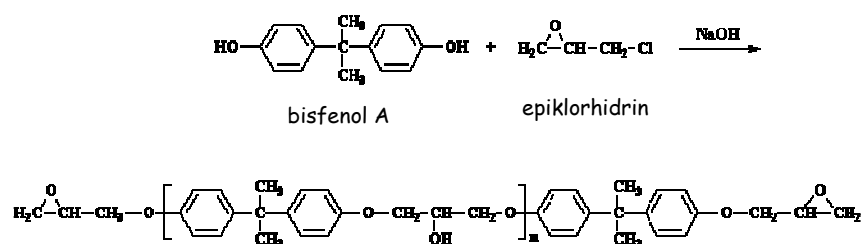
Podsjetimo se:

- **Duromeri** su netaljive i netopljive polimerne tvari
- Imaju trodimenzionalnu, umreženu strukturu koja nastaje tijekom prerade u konačan proizvod
- Ne omekšavaju, a pri dovoljno visokim temperaturama razgrađuju se zbog kidanja primarnih kemijskih veza
- Imaju amorfnu strukturu
- Reakcije polimerizacije su postupne (kondenzacijske)
- Umreživanje se provodi djelovanjem topline, zračenja ili kemijskim putem (agensi za umreživanje).

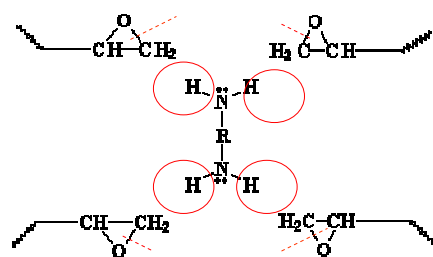
5.2.1. Epoksidne smole

- 90% ukupne proizvodnje temelji se na smolama bisfenola A i epiklorhidrina

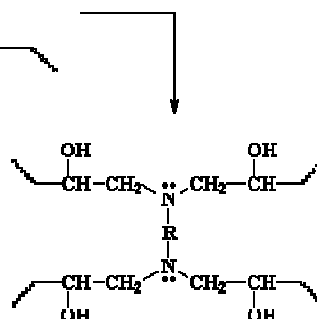
- vrlo dobra mehanička svojstva, ali visoka cijena



- otvrdnjavanje smola temelji se na umreživanju (m-fenilendiamin, anhidrid ftalne kiseline, dietilen-triamin)

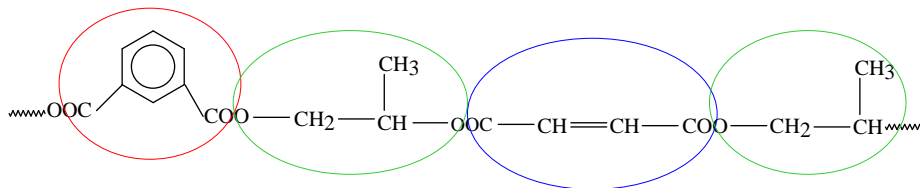


- skupljanje prilikom umrežavanja 1-5%
- konstrukcijski materijal, dijelovi aparatura i cjevovoda u kemijskoj i prehrambenoj industriji



5.2.2. Nezasićene poliesterske smole

- Poliesteri **nezasićenih organskih dikiselina** (adipinske, maleinske, ftalne, tereftalne, izoftalne) i dialkohola (1,2-propandiol, etilen-glikol, 1,3-butandiol, dietilen-glikol)
- sintetiziraju se iz dialkohola i dviju difunkcionalnih kiselina (ili anhidrida)



- Umreživanje: vinilnim monomerima (stiren, VAc ili MMA), uz dodatak inicijatora i katalizatora.
- Monomeri za umreživanje moraju biti takvi da brže polimeriziraju s poliesterskom dvostrukom vezom nego sami sa sobom.

- Staklom ojačani poliesteri sadrže 30...40% ojačala (vlakna: staklena, ugljična ili aramidna).
- Skupljanje pri umreživanju 6-8 %.
- Konstrukcijski materijali: građevinarstvo, brodogradnja, kemijska industrija, automobilska industrija, elektroindustrija i poljoprivreda.



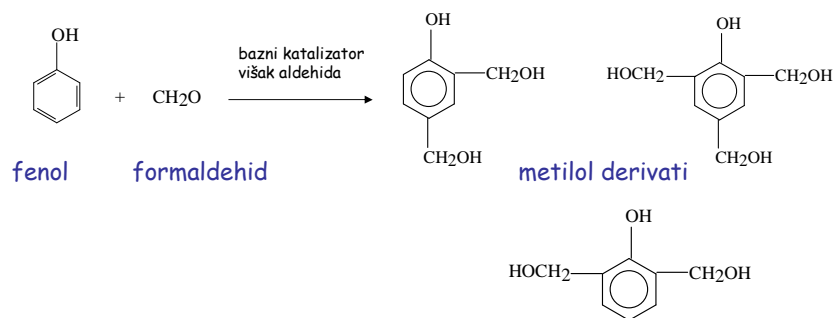
5.2.3. Vinil-esterske smole

- kombinacija svojstava epoksidnih i poliesterskih smola
- nastaju reakcijom bisfenolnog diepoksida i monofunkcionalne nezasićene kiseline ili njihovog anhidrida (akrilna, metakrilna)
- umreživanje: radikalska polimerizacija stirenom
- jednostavnija prerada u odnosu na epokside
- bolja mehanička svojstva od poliesterskih smola
- primjenjuju se uglavnom u vlaknima ojačanim kompozitima

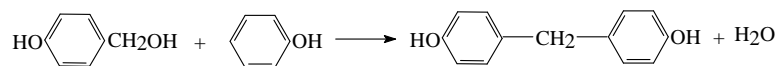


5.2.4. Fenol-formaldehidne smole (rezoli)

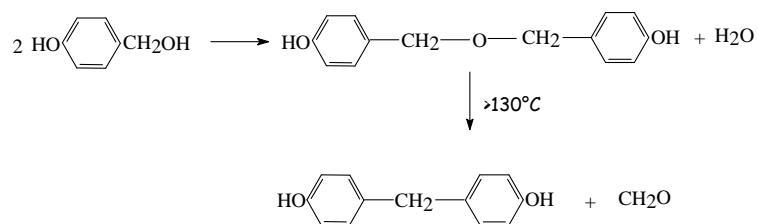
- nastaju kondenzacijskom reakcijom fenola i formaldehida u suvišku uz **bazni katalizator**
- dobra visokotemperaturna postojanost
- mala zapaljivost, smanjeno nastajanje dima pri gorenju



1. stvaranje metilenskog mosta

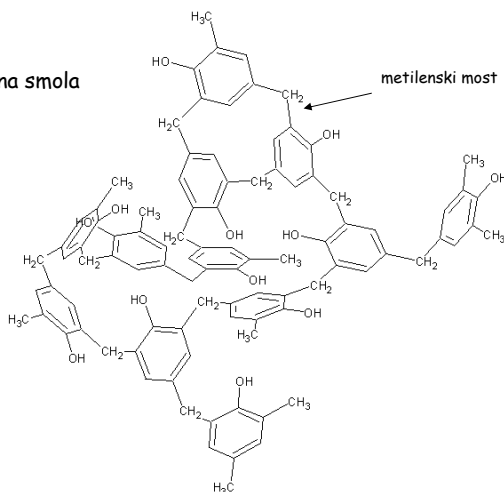


2. stvaranje metilenskog mosta preko eterskog mosta



očvršćivanje: polikondenzacijskom reakcijom (pri temp. višim od 130°C)

bakelit: prva fenol-formaldehidna smola



pretpostavljena struktura
umrežene smole (rezola)

5.2.5. Reakcije očvršćivanja (eng. *curing*) duromernih matrica

- reakcije očvršćivanja zahtijevaju katalizatore (perokside) i inicijatore ili ubrzivače (kobaltov naftenat)
- vrlo egzotermne reakcije
- pri preradi treba uzeti u obzir prijenos topline
- brzim očvršćivanjem sloja 0,6...1,2 cm u toku 1 min temp. naraste do 200...260°C
- nastaju makroskopski i mikroskopski defekti (npr. stiren proključa i stvaraju se mjehuri u smoli)
- hidrokinoni (inhibitori polimerizacije stirena)

otopljena smola,
monomeri

geliranje

dvofazna gel struktura

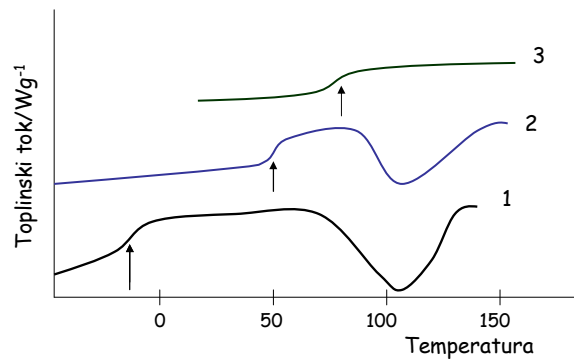
➤ točka geliranja
- beskonačna vrijednost
smične viskoznosti

➤ vrijeme geliranja
- pokazuje do kada je sustav
u gumastom stanju te se može oblikovati

umrežena struktura

Tijekom očvršćivanja staklište smole raste.

Pri temperaturi staklišta reakcija može biti zaustavljena
zbog prijelaza u staklasto stanje (reakcija je kontrolirana difuzijom).

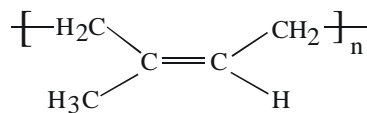


Pomak staklišta prema većim vrijednostima tijekom umreživanja:

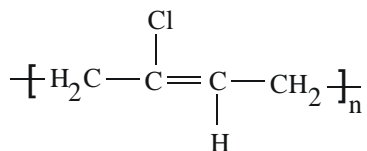
- 1 - početni neumreženi sustav
- 2 - djelomično umreženi sustav
- 3 - potpuno umreženi sustav

5.3. ELASTOMERI

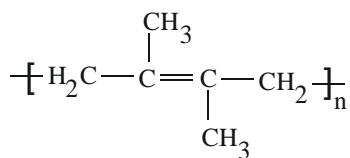
- **Elastomeri** su amorfne polimerne tvari koje su pri sobnoj temperaturi u gumastom stanju (staklište im je puno niže od temperature primjene).
- Deformiraju se elastično.
- Djelomično su umreženi.
- Ne postoji sređena nadmolekulska struktura - amorfni su.



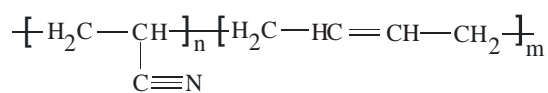
cis-poliizopren
(prirodni i sintetski kaučuk)



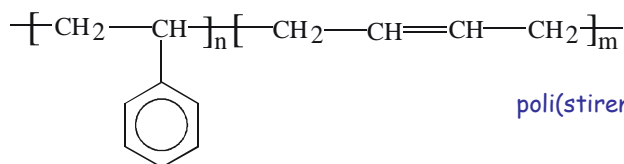
polikloropren



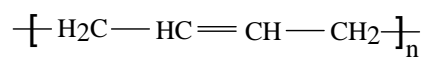
metilni kaučuk



poli(butadien-ko-akrilonitril) (nitrilna guma, BUNA N)



poli(stiren-ko-butadien)



polibutadien

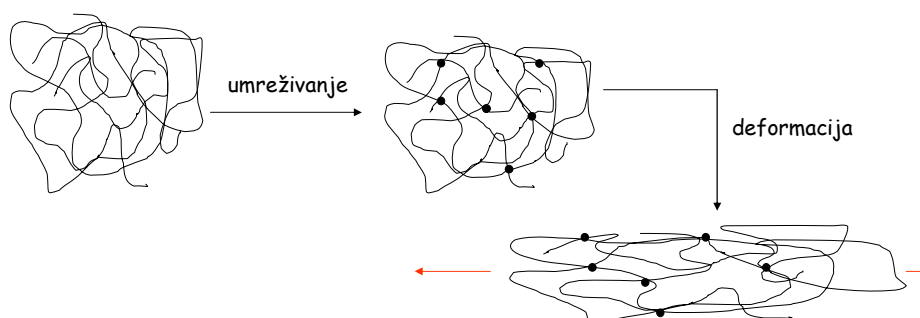
Sve navedene ponavljane jedinice imaju u strukturi dvostruku vezu.

Vrijednosti staklišta i tecišta nekih elastomera

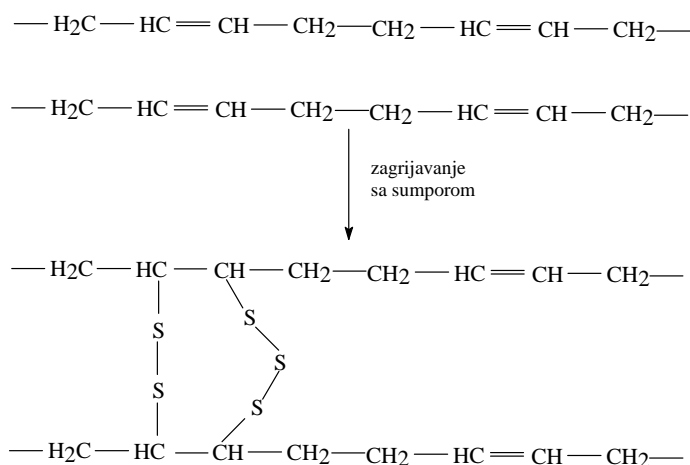
Elastomer	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$
poli(cis-1,4 butadien)*	-108	12
poli(cis-izopren)*	-66	26
neopren*	-20	50
poli(stiren-ko-butadien)	-50	120

* - neumreženi

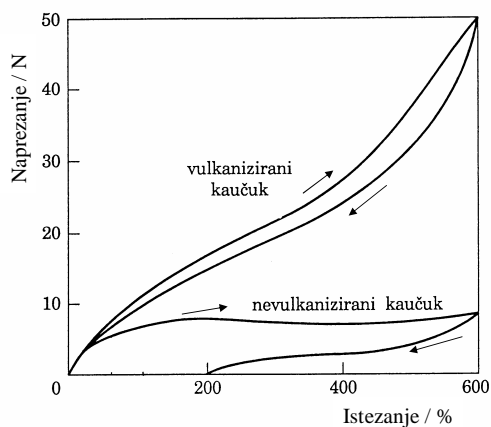
- gibanja segmenata prisutna su pri relativno niskim temperaturama (staklište ispod sobne temperature)
- dvostruke veze omogućavaju naknadno umreživanje (niska gustoća umreženja)
- umreženje sprječava klizanje jedne makromolekule pokraj druge, tj. plastičnu deformaciju, a omogućava elastičnu deformaciju



- Proces umreživanja sumporom naziva se *vulkanizacija*.
- Upotrebljiv elastomer dobije se ako je sadržaj sumpora nakon vulkanizacije oko 5% (tzv. meke gume)
- Elastomeri s većom gustoćom umreženja su manje elastični



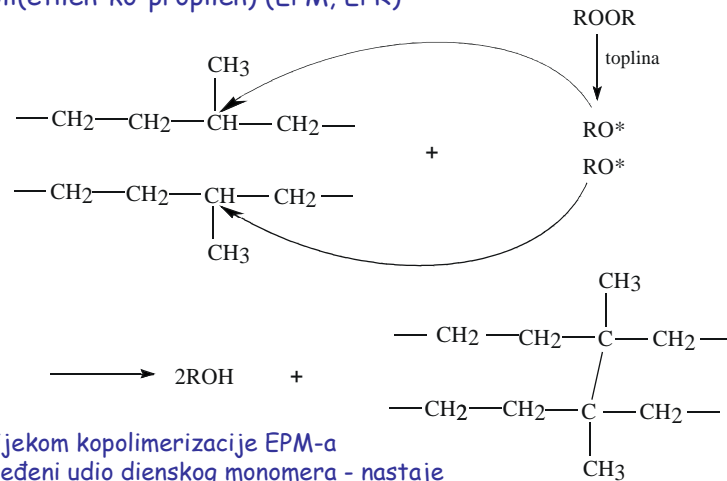
Svojstva vulkaniziranog i nevulkaniziranog kaučuka bitno se razlikuju, kao što je prikazano na sljedećoj slici:



Odnos naprezanje-istezanje vulkaniziranog i nevulkaniziranog kaučuka

Postoje elastomeri koji ne sadrže dvostruke veze;
 - umrežavaju se djelovanjem organskih peroksida ili zračenjem

Pr.: poli(etilen-ko-propilen) (EPM, EPR)



Ako se tijekom kopolimerizacije EPM-a
 doda određeni udio dienskog monomera - nastaje
 terpolimer (EPDM) s dvostrukim vezama; može se vulkanizirati.

Nedostatci elastomera:

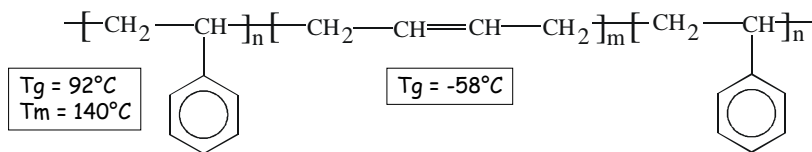
- nakon umreživanja ne mogu se prerađivati (oblikovati, pretaliti)
- razlog: kemijska priroda umreženja (kemijske veze).
- prepreka učinkovitoj uporabi

Rješenje: *TERMOPLASTIČNI ELASTOMERI*

5.4. Termoplastični elastomeri

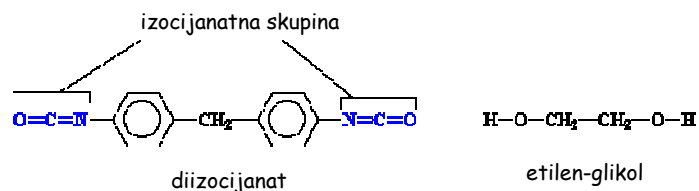
- imaju fizikalna umjesto kemijskih umreženja
- mogu se više puta rastaliti i oblikovati
- uglavnom triblok kopolimeri (elastomerni fleksibilni lanac između termoplastičnih blokova)

Pr.1 : stiren-butadien-stiren kopolimer



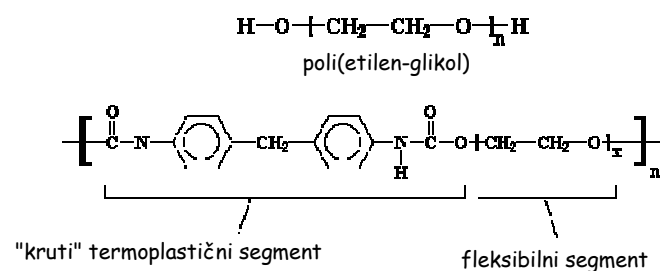
- Morfologija: plastomerne PS domene u elastomernoj PB matrici.
- Polistirenski segmenti ispod staklišta djeluju kao sidro (umjesto kemijskih umreženja).
- Zagrijavanjem iznad tališta materijal je u viskofluidnom stanju i može se prerađivati.

Pr. 2: poliuretani

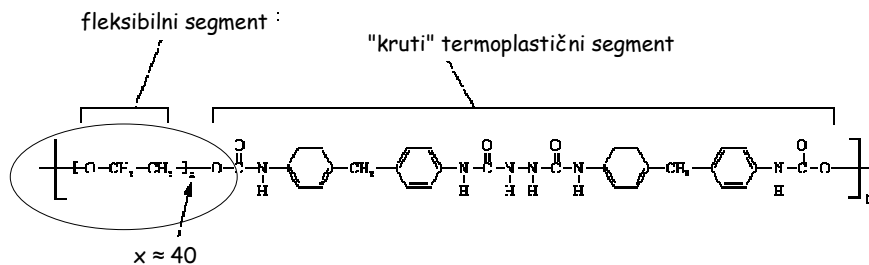


Adicijskom reakcijom diola i diizocijanata nastaje **termoplastični PU**.

Ukoliko se umjesto etilen-glikola upotrijebi poli(etilen glikol) tada nastaje **termoplastični elastomer**:



Pr. 2a: *Spandex* ili *Lycra*



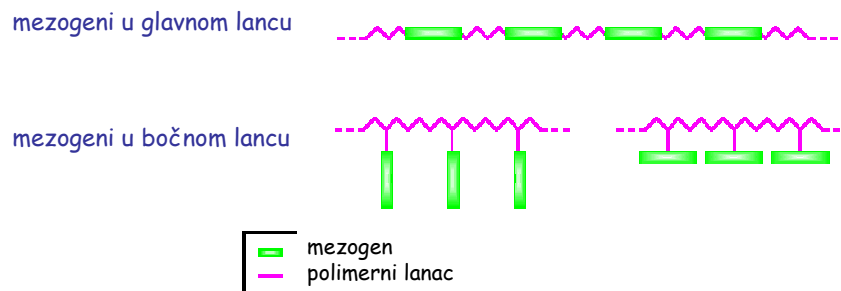
- Kruti termoplastični segment u poliuretanima stvara vodikovu vezu s drugim lancima.
- Nastaju mikroskopske kristalične domene.

Slični sustavi: - kopolimer PBT-a i poli(tetrametilen glikola)
 - ionomeri
 - ataktično-izotaktični PP

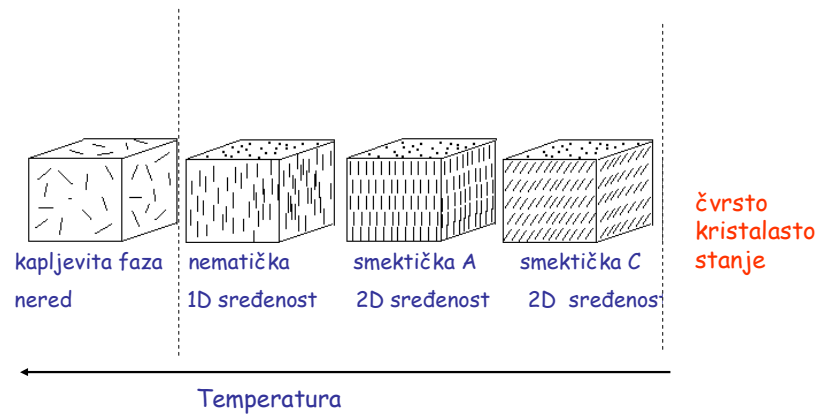
5.5. KAPLJEVITI POLIMERNI KRISTALI (eng. liquid crystalline polymers, LCP)

- tvari koje u određenim uvjetima imaju strukturne karakteristike i ponašanje kristaličnih materijala, a pokretljive su kao kapljevine
- ne stvaraju pravu kristaličnu strukturu, već **mezofazu** između potpuno uređene kristalične strukture i potpuno neuređene kapljevine
- LCP sadrže krute ponavljajuće strukture, **mezogene**, u glavnom ili bočnom lancu ili u glavnom i bočnom lancu
- mezofaza se stvara kad se takve tvari otople (liotropni) ili rastale (termotropni)
- imaju anizotropna svojstva

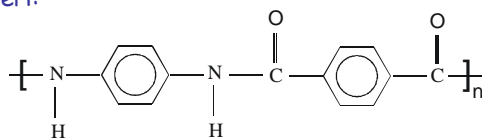
5.5.1. Struktura polimernih kapljevityh kristala



Molekulska orijentiranost mezofaza (termotropni)

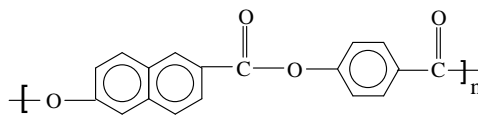


Primjeri:



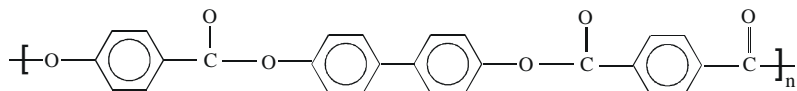
Liotropna mezofaza stvara se otapanjem u 100% sumpornoj kiselini (15..20% otopina Kevlara): lanci su visokoorijentirani a postoje i vodikove veze.

Kevlar: poli(p-fenilen-tereftalamid), $T_f = 450^\circ\text{C}$ → vlakno



Vectra: poli derivati naftalena, $T_f = 280^\circ\text{C}$

konstrukcijski plastomeri



Xydar: poli (p-hidroksibenzojeva kiselina), $T_f = 420^\circ\text{C}$

Svojstva polimernih kapljevutih kristala

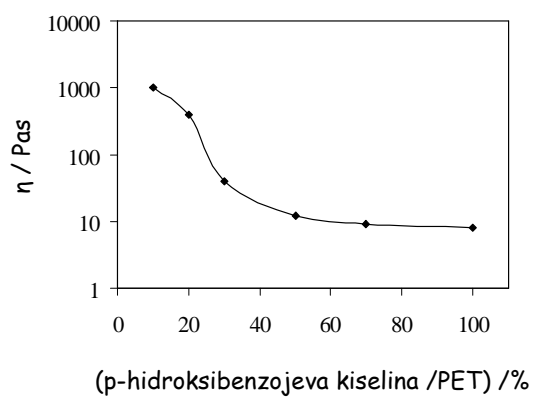
- velika čvrstoća i žilavost
- toplinska postojanost, stabilnost oblika, mala toplinska širljivost i adsorpcija vlage
- dobra preradljivost (viskoznost taljevine se smanjuje zbog orijentacije mezogena)

Primjena polimernih kapljevutih kristala

- modificiranje reoloških svojstava drugih polimera (svojstava tečenja, viskoznost)
- poboljšanje mehaničkih svojstava (ojačavajuća vlakna za termoplaste: PET, PBT)
- kao optička vlakna
- zanemareno: otpornost na djelovanje otapala

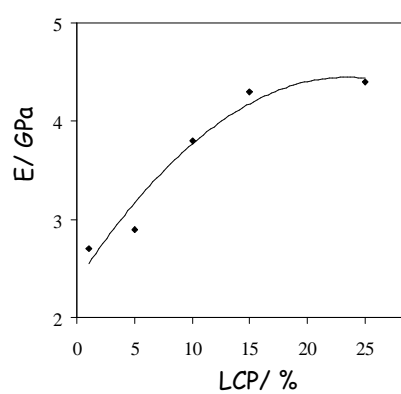
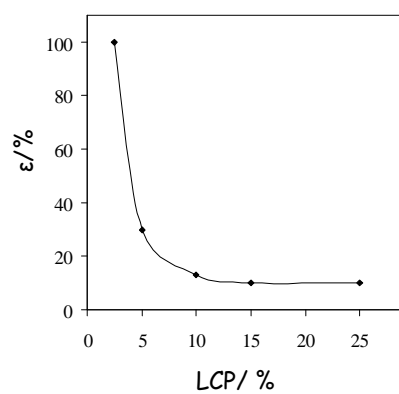
Primjer 1.

Modificiranje reoloških svojstava polikarbonata LC
kopoliesterom (60 PHB-PET)



Primjer 2.

Modificiranje mehaničkih svojstava poliamida

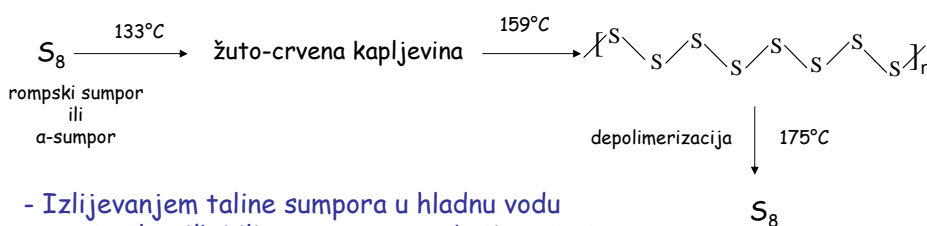


$$E = \sigma / \epsilon$$

6. Sintetski anorganski i anorgansko-organski polimerni materijali

- Organski polimerni materijali: glavni lanac je sastavljen od atoma ugljika
- Anorganski polimeri, u širem smislu, nemaju ugljik u glavnom lancu
- Anorganski polimeri, u užem smislu, nemaju uopće ugljik u strukturi
- Stoga se anorganski polimeri koji u bočnom lancu sadrže ugljik nazivaju anorgansko-organskim polimerima
- S obzirom na broj anorganskih elemenata u glavnom lancu dijele se na:
 - homopolimere
 - heteropolimere
- S obzirom na strukturu dijele se na:
 - lančane
 - lamelarne
 - umrežene

6.1. Plastični (polimerni) sumpor

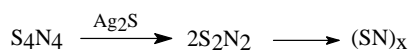


- Izlijevanjem taline sumpora u hladnu vodu nastaje plastični ili gama-sumpor, koji stajanjem postupno kristalizira u rompski sumpor.
- Nema značajniju primjenu.

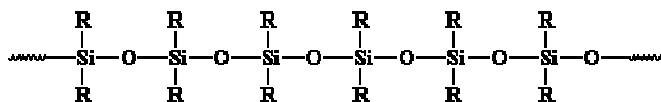
6.2. Poli(sumpor-nitrid)



- posjeduje svojstvo supravodljivosti
- netopljiv

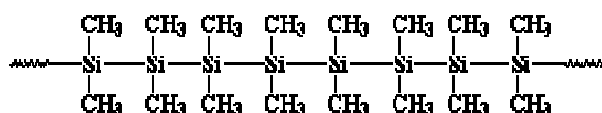


6.3. Poli(organosiloksani) (polisiloksani, silikoni)

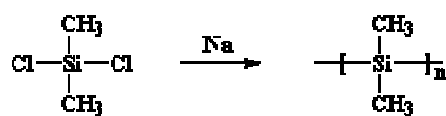


- veza Si-O je vrlo jaka, ali veoma fleksibilna
- najfleksibilniji poznati polimeri
- temperaturno područje primjene je - 40...250°C
- hidrofobna svojstva
- mogu se umreživati
- modificirani polisiloksani su biokompatibilni
- kopolimeri s metakrilatima, uretanima ili polieterima služe za izradu kontaktnih leća i umjetnog srca
- blok kopolimeri s izocijanatima primjenjuju se kao antikorozijski premazi i za površinsku obradu vlakana
- poli(dimetil-siloksan) je stacionarna faza u kromatografskim sustavima

6.4. Polisilani



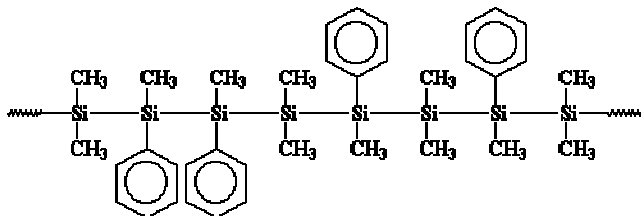
Poli(dimetil-silan) sintetiziran je prvi put 1949:



Pravilna struktura omogućava kristalizaciju: polimer je netopljiv i netaljiv. Iznad 250°C se razgrađuje. Praktično neupotrebljiv.

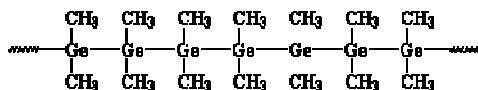
Međutim, ako se u sustav za polimerizaciju doda diklorometil-fenilsilan nastaje statistički kopolimer:

...poli(metil-fenil silan)



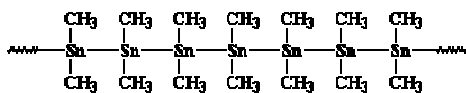
- nepravilan razmještaj fenilnih skupina ometa kristalizaciju
- ovisno o uvjetima sinteze mijenja se stupanj kristalčnosti
- pretežito amorfni polimer topljiv je u diklormetanu (DCM) i tetrahidrofuranu (THF)
- električki je vodljiv (elektronski sklopovi) i toplinski postojan do 300°C
- toplinskom razgradnjom u inertu nastaje *silicijev karbid*; materijal iznimne tvrdoće, netapljiv, sublimira iznad 2700°C

6.5. Poligermani i polistanani



poli(dimetil-german)

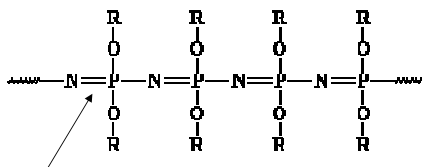
- električni vodljivi



poli(dimetil-stanan)

6.6. Polifosfazeni

- glavni lanac je vrlo fleksibilan
- imaju elastomerna svojstva
- dobri elektro-izolatori



7. PRIRODNI POLIMERNI MATERIJALI

7.1. Polisaharidi

- ugljikohidrati sastavljeni od 10 i više monosaharidnih jedinica (šećera)

Monosaharidi

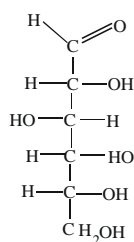
- s obzirom na broj C-atoma:

- » pentoze (5 C atoma)
- » heksoze (6 C atoma)

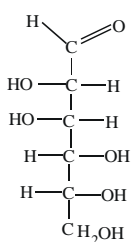
s obzirom na funkcionalnu skupinu:

- » aldoze (aldehidna skupina)
- » ketoze (keto skupina).

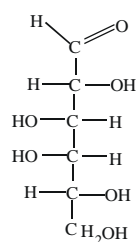
Najpoznatije aldoheksoze su:



D(+)-glukoza

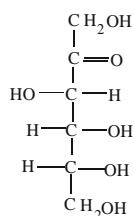


D(+)-manoza

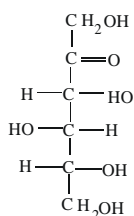


D(+)-galaktoza

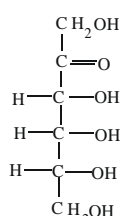
Ketoheksoze su:



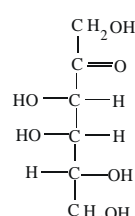
D(-)-fruktoza



D(-)-sorboza



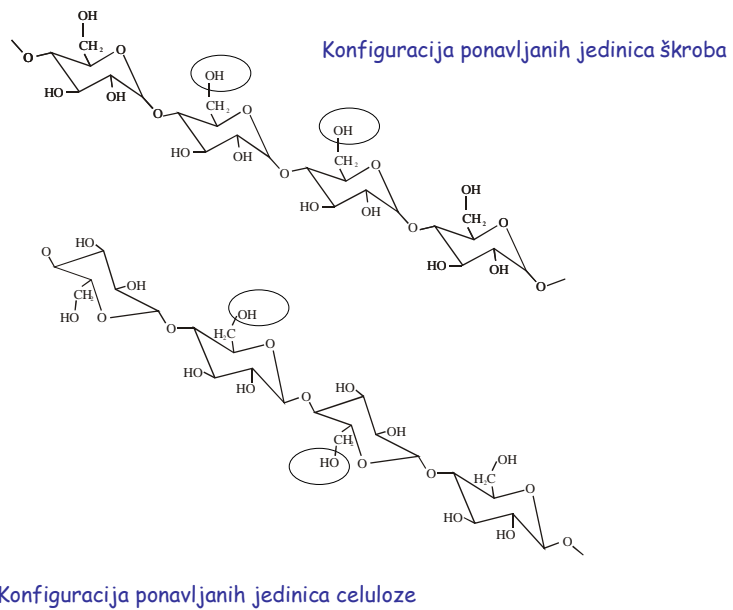
D(-)-psikoza



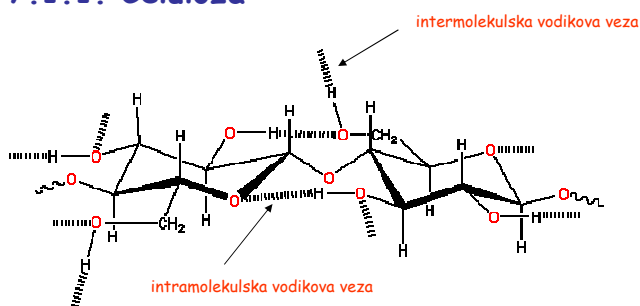
D(-)-tagatoza

polisaharidi: **celuloza, škrob, alginska kiselina, pektini, hitin...**

- Škrob i celuloza izgrađeni su od istih konstitucijskih jedinica (D-glukoze), ali su im se svojstva zbog konfiguracije polimernog lanca sasvim različita.
 - U celulozi je, za razliku od škroba, svaka druga glukozna jedinica zaokrenuta za 180°.
 - Iz tog razloga između i unutar lanaca celuloze nastaju vodikove veze te celuloza ima dobra mehanička svojstva i koristi se za izradu vlakana.
- Nasuprot tome, škrob ima globularnu strukturu i kao materijal loša mehanička svojstva.



7.1.1. Celuloza



Intermolekulske (između molekula) i intramolekulske (unutar iste molekule) veze u celulozi



mikroskopska snimka celuloze

Celuloza:

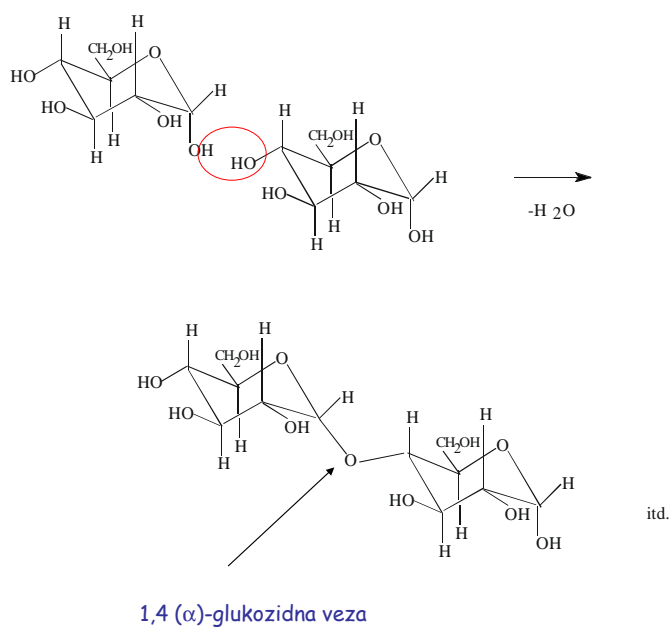
- Sastavljena od niza anhidroglukoznih jedinica povezanih 1,4-glikozidnom vezom
- Ima poli- β -glikozidnu konfiguraciju
- Stupanj polimerizacije od 2000 do 6700
- Gustoća kristalnih domena celuloze je oko $1,63 \text{ gcm}^{-3}$, a amorfni oko $1,47 \text{ gcm}^{-3}$
- Skupine celuloznih lanaca nazivaju se *fibrili*
- Drvo sadrži 40...50% celuloze, a pamuk i laneno vlakno preko 90%
- Netopljiva je u vodi

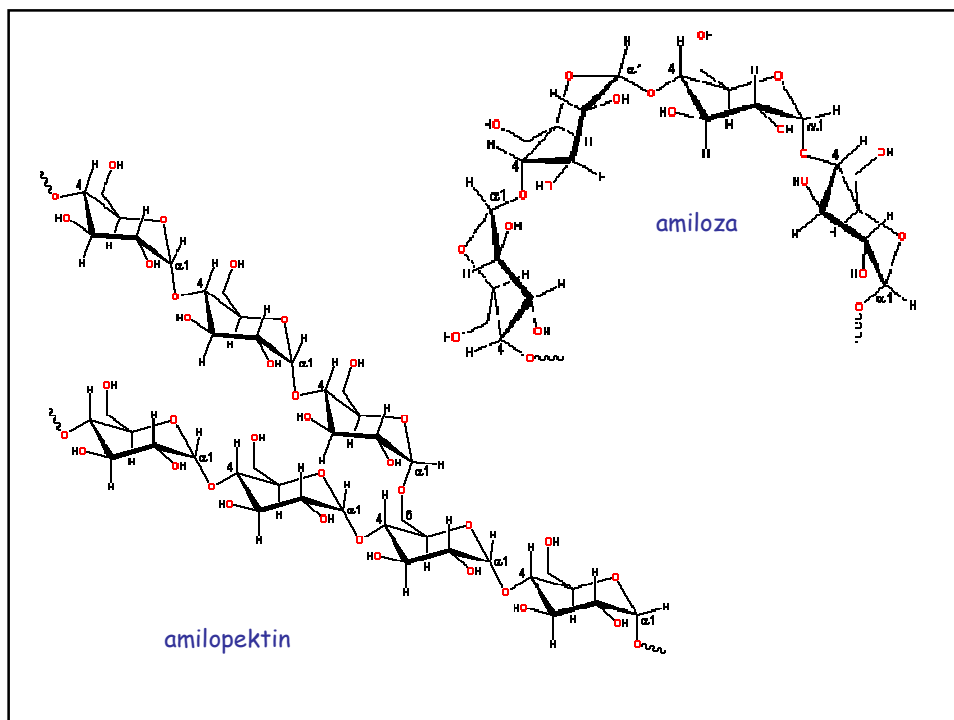
Celuloza je topljiva u vodenim otopinama:

- anorganskih kiselina,
- kalcijevog tiocijanata,
- cinkovog klorida,
- litijevog klorida,
- metil-dibenzil-amonijeva hidroksida
- kadmij ili bakar amonijeva hidroksida (Schweitzer-ov reagens)
- Prosječna molekulska masa celuloze može se odrediti mjerenjem viskoznosti tih otopina.
- Precipitacijom viskoze neotapalom iz otopina nastaje amorfna regenerirana celuloza

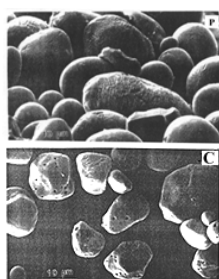
7.1.2. Škrob

- sastavljen od jedinica D-glukoze povezanih preko C-1 jedne molekule glukoze i C-4 druge molekule glukoze tzv. α -glikozidnim vezama (*cis*)
- sastoji se od:
 - 25% linearnog polisaharida, amiloze
 - 75% razgranatog dijela, amilopektina.
- Prosječna molekulska masa amiloze je 200 000...300 000



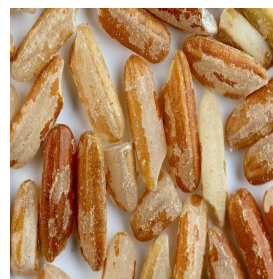


Izvori škroba



Krumpirov škrob

Kukuruzni škrob



Površina granula škroba različitog porijekla

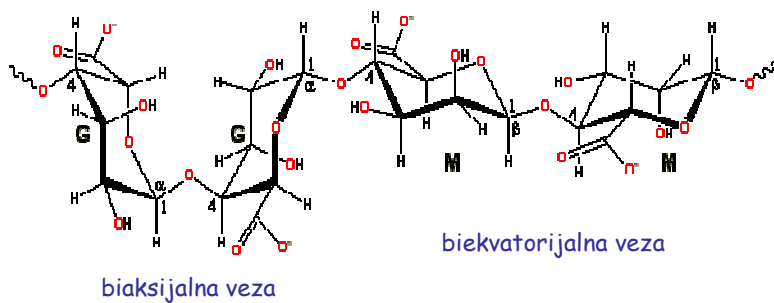
Primjena škroba:

- industrija papira i tekstila (ljepila, površinska obrada, rebrasti papir)
- prehrambena industrija (zgušnjavalo)
- dodatak mnogim sintetskim polimerima (kao punilo i biorazgradljiva komponenta)
- u analitičkoj kemiji - kao indikator
- farmaceutska industrija (kapsule za lijekove isl.) i kozmetička industrija
- u biotehnološkim procesima (supstrat)

Termoplastični škrob - materijal dobiven procesom ekstruzije škroba i omekšavala (glicerol, sorbitol, polieteri, urea)

7.1.3. Alginska kiselina, alginati

- linearni kopolimer D-manuronske kiseline vezane β -1,4 vezama (M segmenti) i L-guluronske kiseline vezane α -1,4 vezama (G segmenti)
- izvori su velike smeđe alge
- godišnje se u svijetu iz algi ekstrahira 32000-39000 t alginske kiseline.



ALGINATI- metalne i amonijeve soli alginske kiseline

jednovalentni kation - vodotopljivi alginati (Na-alginat)

dvovalentni kation - netopljivi alginati (Ca-alginat)

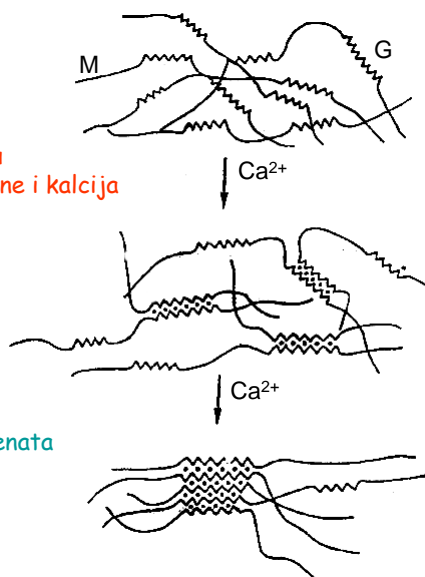
Svojstvo zamjene metalnog iona alginata ima primjenu u:

- medicini (zavoj)
- u biotehnologiji (imobilizacija stanica ili enzima)
- kod trovanja s olovom i stroncijem

Kompleksiranje alginata s kalcijem

Stvara se koordinativna veza između
karboksilne skupine iz alginske kiseline i kalcija

Nastaje trodimenzijska mreža
sastavljena od dugih lanaca M-segmenata
i čvorišta nastalih između kalcija i
G-segmenata



Macrocystis pyrifera



Laminaria



Ostali polisaharidi

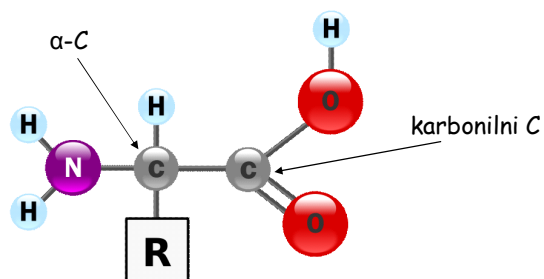
Agar-agar
Karagenan
Guar
Tragakant

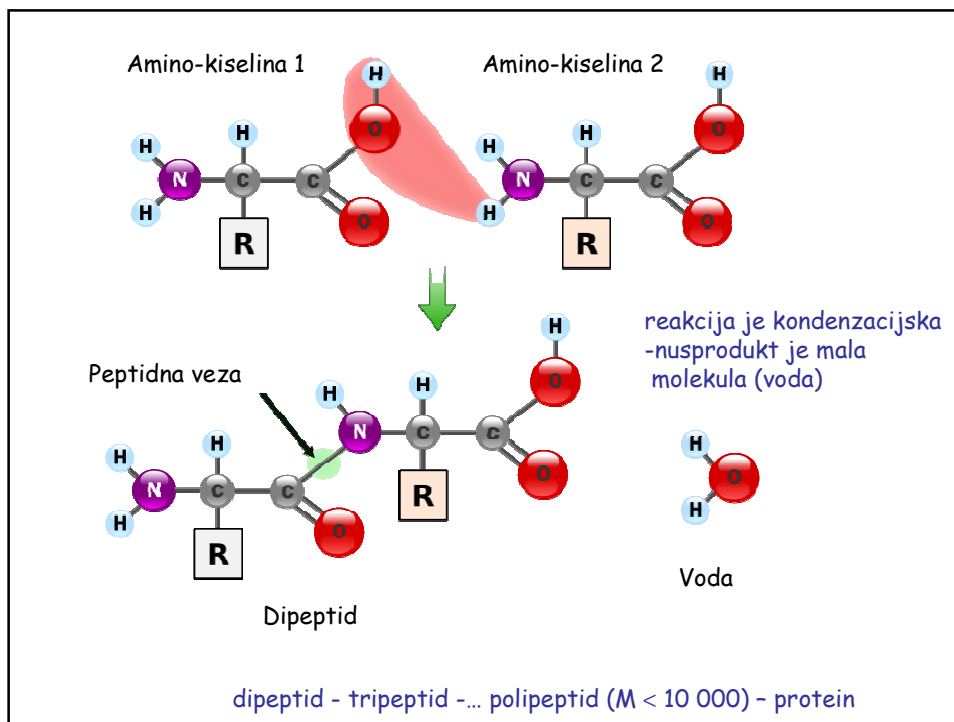
Industrijske gume (gums)

-proizvodi koji se dobivaju sintetskim putem ili su izdvojeni iz biljaka, a služe za podešavanje viskoznosti prehrambenih proizvoda.

7.2. Proteini (bjelančevine)

- Proteini ili bjelančevine prirodni su poliamidi čije su ponavljane jedinice porijeklom iz različitih α -aminokiselina
- Poliamidi nastaju reakcijom karboksilne i amino- skupine iz α -amino kiselina



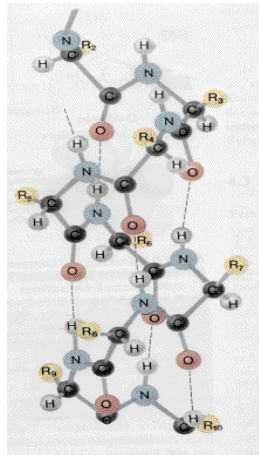


- jednostavni proteini (sadrže samo aminokiseline)
- konjugirani proteini (aminokiseline + prostetičke skupine, npr. fosfatna skupina)

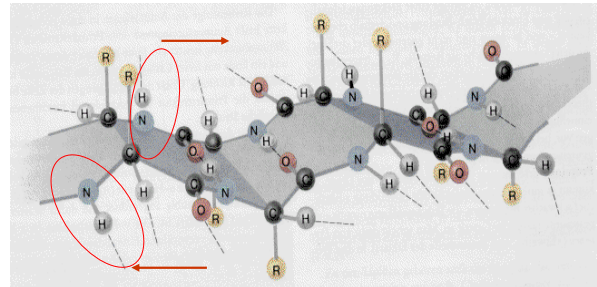
Poredak (sekvence) aminokiselina u proteinima - **primarna struktura**

Sekundarna struktura - nastaje zbog sekundarnih veza (vodikove veze)
- konformacije

- statističko klupko
- α -uzvojnica (heliks)
- β -naborana ploha



α - uzvojnica (heliks)



β-naborana ploha (antiparalelna)

Tercijarna struktura

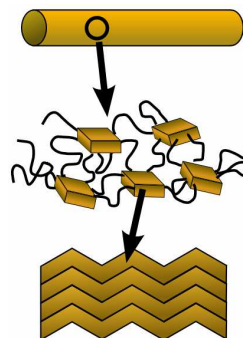
- trodimenzijski izgled proteina

- način na koji se slažu sekundarne strukture

Oblik proteina

• VLAKNASTI

- fibroin (svila)
- keratin (vuna, nokti, kosa, perje)
- kolagen (vezivna tkiva)
- miozin (mišići)



Paučina je također vlaknasti protein - sličan svili

• GLOBULARNI

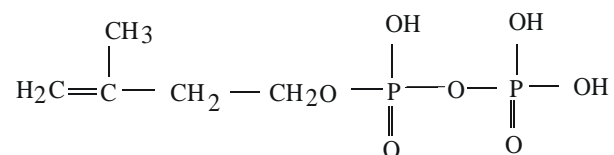
- kazein (fosfoprotein u mlijeku)

kazein + glicerol = kazeinsko ljepilo

kazein + formaldehid = galalit (jedan od prvih polimernih materijala)

7.3. Prirodni kaučuk

- u prirodi postoji u dvije konfiguracije:
 - cis-1,4-poli(izopren) (*kaučuk*)
 - trans-1,4-poli(izopren) (*gutaperka, balata*)
- biološki neaktivan prirodni polimer
- u prirodi nastaje enzimskom polimerizacijom **izopentenilpirofosfata** (ne polimerizacijom izoprena).



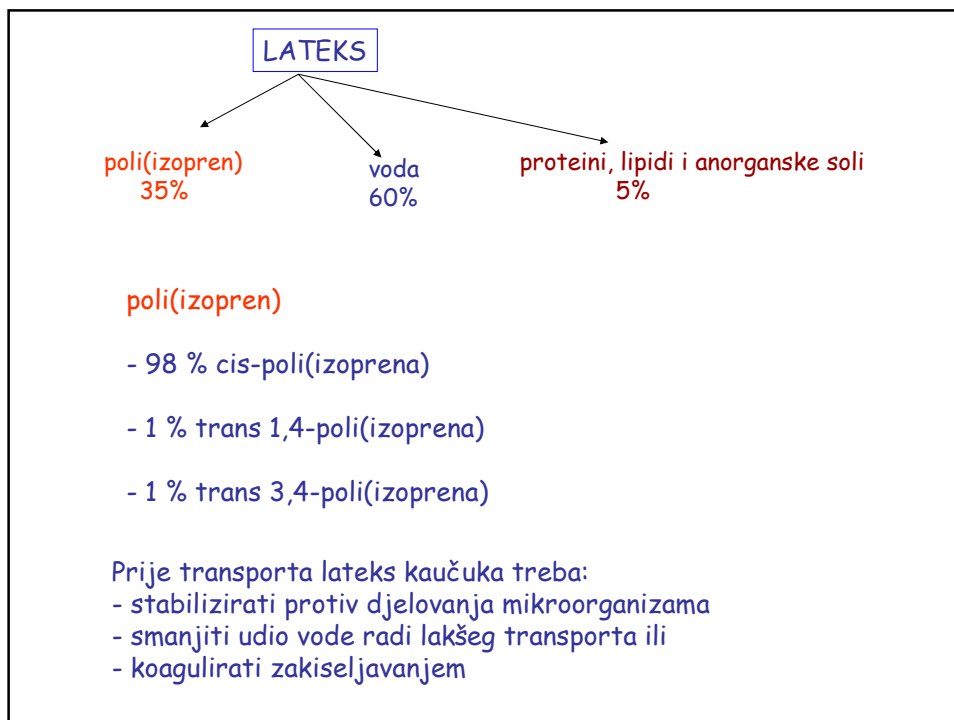
$M_w=200\ 000\ldots 500\ 000$ (tj. 3570...8930 ponavljanih jedinica u lancu)

cis-1,4-poli(izopren)

- dobiva se iz drva vrste *Hevea brasiliensis* (*kaučukovac*) (jugoistočna Azija, Južna Amerika)



Sakupljenje **lateksa** prirodnog kaučuka



Neka svojstva prirodnog kaučuka

Svojstvo	Vrijednost
Gustoća /gcm ⁻³	0,913
Volumni koef. ekspanzije /K ⁻¹	670 × 10 ⁻⁶
Staklište /°C	-72
Ravnotežna temp. taljenja /°C	28-39
Toplina taljenja /kJkg ⁻¹	64

Kemijske reakcije prirodnog kaučuka:

- hidriranje
- kloriranje
- hidrokloriranje
- epoksiranje
- ozonoliza

Prirodni kaučuk

- netopljiv u org. otapalima
- ima veliku molekulsku masu
- zato je neprikladan za preradu

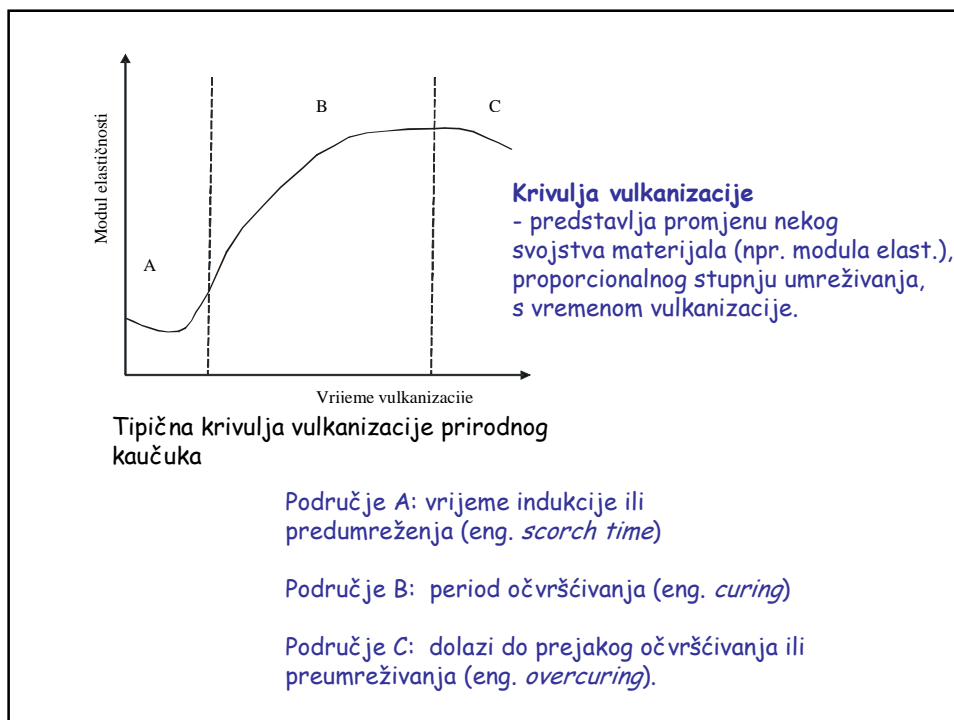
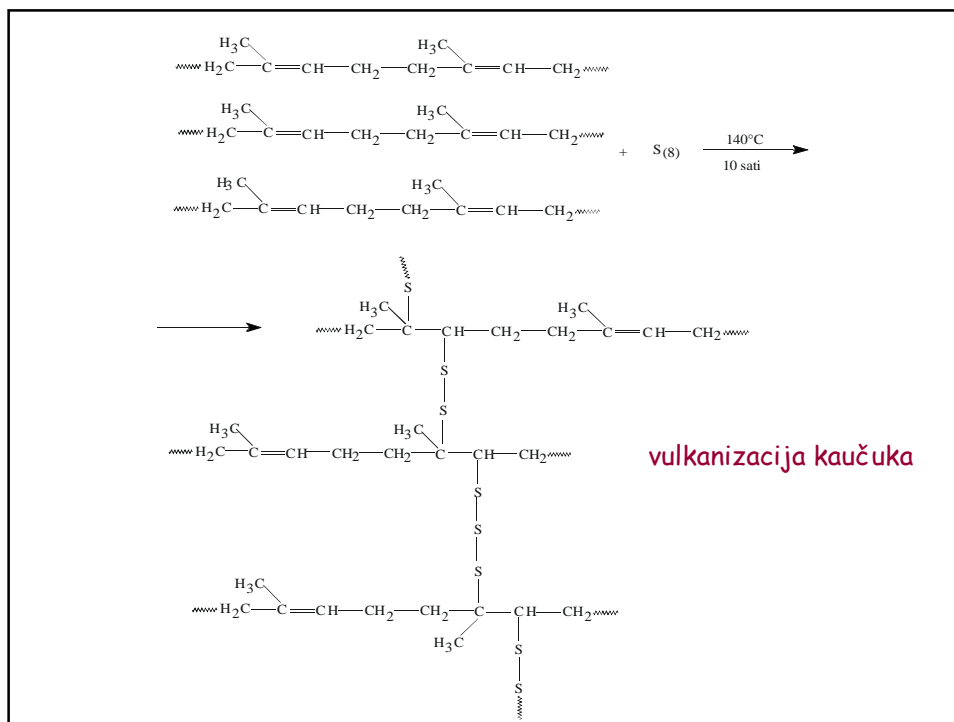
Zbog toga je kaučuk potrebno masticirati.

Mastikacija

- mehanička razgradnja lanaca poli(izoprena) u prisustvu zraka u lance manje molekulske mase
- provodi se u mikserima s rotirajućim noževima ili na dvovaljcima
- dodaju se *peptizatori*: sprječavaju reakcije makroradikala
- kaučuk niže molekulske mase lakše prihvaća dodatke

Dobiveni elastomerni materijal nije naročito pogodan za uporabu jer je:

- pri nižim temperaturama krk
- pri višim temperaturama ljepljiv
- ali: kemijskim umreženjem dobije se materijal upotrebnih svojstava
- u tu svrhu provodi se proces umreživanja. Ukoliko se umreživanje provodi sumporom, proces se naziva **vulkanizacija** (Goodyear, 1839., patentirao 1844.)
- o udjelu sumpora (stupnju umreženja) ovisi elastičnost materijala.



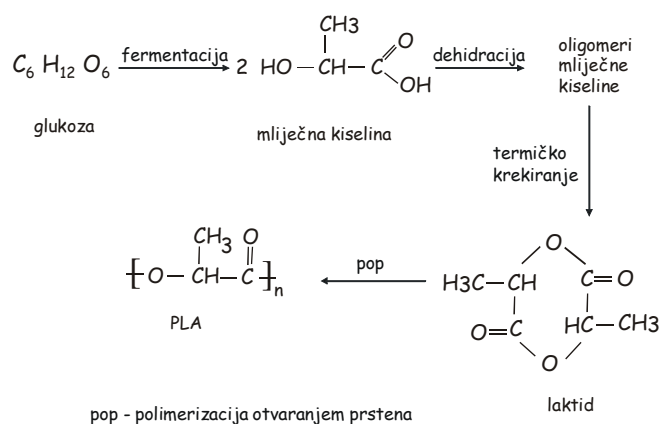
8. BIORAZGRADLJIVI POLIMERI

- Polimeri koji se mogu razgraditi djelovanjem mikroorganizama (bakterija, gljivica, algi) do ugljičnog dioksida i vode u aerobnim, odnosno ugljičnog dioksida i metana u anaerobnim uvjetima u prihvatljivom vremenskom periodu.
- Taj proces može uključivati izravni utjecaj enzima sa ili bez djelovanje sekundarnih činitelja iz okoliša na polimer, npr. promjena pH, toplina, vlaga i sl.
- Na brzinu biorazgradnje utječu faktori okoliša i značajke polimernog materijala (struktura, morfologija, kristaličnost, funkcionalnost, topljivost i molekulska masa).

Biorazgradljivi polimeri podijeljeni su u četiri skupine:

1. Prirodni polimeri ili *biopolimeri* (iz obnovljivih izvora)

2. Polimeri proizvedeni klasičnom kemijskom sintezom iz monomera podrijetlom iz obnovljivih izvora (polilaktidi; PLA).

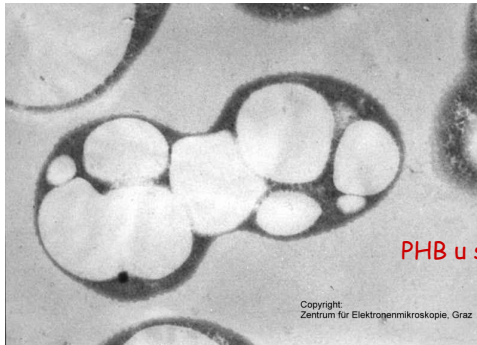
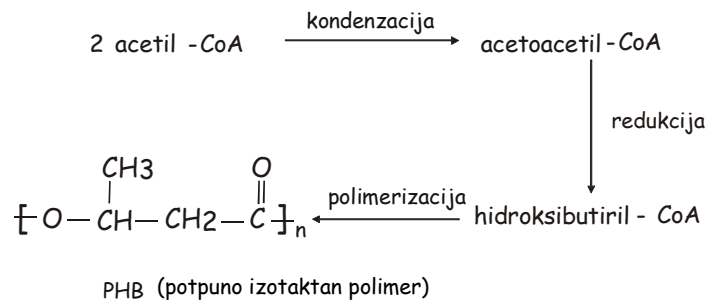


3. Polimeri sintetizirani u mikroorganizmima ili genetski modificiranim bakterijama, poli(hidroksi-alkanoati):

- poli(hidroksi-butirat), (PHB)
- poli(hidroksi-valerat) (PHV)
- kopolimeri PHB/PHV
- bakterijski sintetizirana celuloza (u fazi istraživanja).

Mikrobna sinteza PHB-a)

Mikroorganizmi: *Ralstonia eutropha* (raniji naziv: *Alcaligenes eutrophus*),
gen modif. *E. Coli*



PHB u stanici bakterije

PHB

- biorazgradljivi termoplastični linearni poliester
- proizvodi se bakterijskom fermentacijom šećera ili lipida (višak ugljika)
- po svojstvima sličan izotaktnom polipropilenu
- u aerobnim uvjetima potpuno se razgrađuje u vodu i ugljični dioksid
- biorazgradnja u povoljnim uvjetima traje 5...6 tjedna

PLA

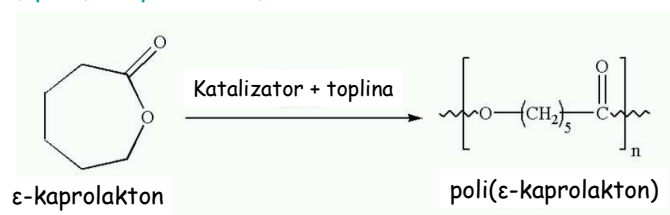
- biorazgradljivi termoplastični linearni poliester
- sirovina je mliječna kiselina dobivena fermentacijom glukoze iz različitih izvora
- po svojstvima sličan polistirenu
- u aerobnim uvjetima potpuno se razgrađuje preko mliječne kiseline u vodu i ugljični dioksid
- biorazgradnja u povoljnim uvjetima traje 3...4 tjedna

Primjena PLA i PHB

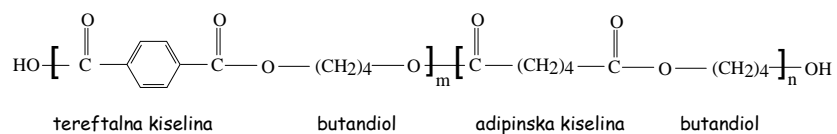
- različita ambalaža: boce, vrećice, filmovi za pakiranje
- jednokratne pelene
- kirurške rukavice, kirurški konac
- nosači lijekova s kontroliranim otpuštanjem...

4. Sintetski biorazgradljivi polimeri

a) poli(ε-kaprolakton)



b) poli(butilen adipat-ko-butilen tereftalat)



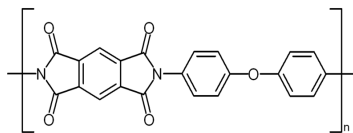
Podsjetnik: Podjela polimernih materijala prema područjima primjene

- Visokotemperaturni polimerni materijali
- Vlakna
- Ljepila (adhezivi)
- Premazi
-i dr.

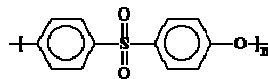
10. VISOKOTEMPERATURNI POLIMERI
(superpolimeri ili plastomeri visoke toplinske postojanosti)

- Imaju visoke vrijednosti tališta povezane s niskim vrijednostima entropije taljenja
- Imaju uglavnom vrlo krute lance makromolekula - nemogućnost rotacija i gibanja segmenata
- Nemaju visok stupanj kristalnosti, jer krutost lanaca onemogućava gušće "pakovanje"
- Temp. mekšanja im je suviše visoka ili su netopljivi - teško se prerađuju (zapravo nemoguće pri normalnim uvjetima) jer se pri višim temperaturama razgrade
- U tom slučaju procesi sinteze i prerade se preklapaju - konačna struktura dobije se nakon prerade u film ili vlakno
- Iznimna mehanička svojstva, visoka toplinska i termooksidacijska postojanost, smanjena sposobnost gorenja

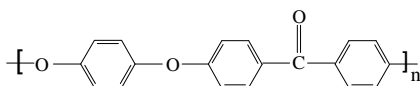
Neki visokotemperaturni polimeri



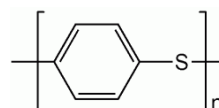
Kapton, primjena do oko 620°C



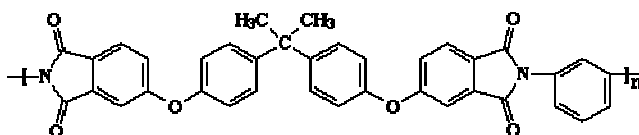
poli(eter-sulfon) (PES): do 180°C



poli(eter-eter-ke-ton) (PEEK): do 330°C



poli(fenilen-sulfid) (PPS): do 250°C



poli(eterimid) (PEI):
do 170°C

11. VLAKNA

- PRIRODNA VLAKNA
 - BILJNA (CELULOZNA): pamuk, lan, konoplja, juta, ramija, sisal
 - ŽIVOTINJSKA (PROTEINSKA): svila, vuna
- MODIFICIRANA PRIRODNA VLAKNA: regenerirana celulozna vlakna (viskozni rejon, liocel)
- SINTETSKA VLAKNA

Da bi bili upotrebljivi kao vlakna polimeri moraju imati:

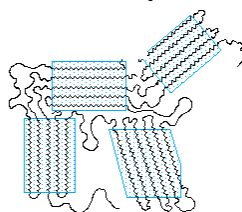
- veliku tvrdoću i rasteznu čvrstoću, znači:
 - visok stupanj kristalnosti (do 50%), osim PAN-a
- staklište relativno visoko iznad sobne temperature (zadržavanje nabora)
- relativno visoko talište (da se ne naruši struktura kristalita npr. peglanjem)

Vlakna se definiraju:

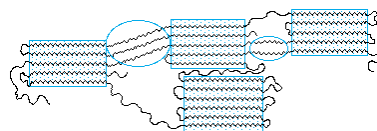
- **finoćom vlakna** (veličina poprečnog presjeka)
- **duljinskom masom** - masa određene duljine vlakna
 - tex (masa vlakna u gramima čija je duljina 1 000 m)
 - dtex (masa vlakna u gramima čija je duljina 10 000 m)
 - den (masa vlakna u gramima čija je duljina 9 000 m)

Poboljšanje čvrstoće vlakana

- postizanje sređenije morfologije
- postiže se hladnim istezanjem



Statistički raspored kristalinih domena prije hladnog izvlačenja



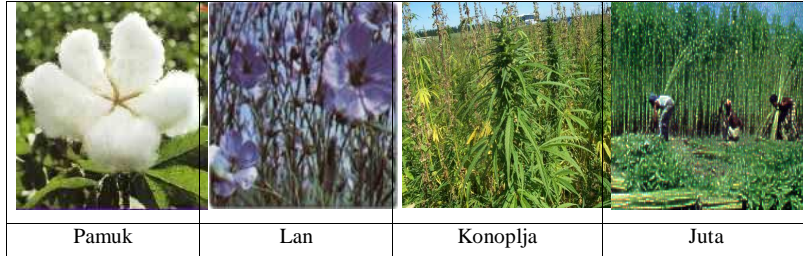
Sredene kristalične domene nakon hladnog izvlačenja

Hladno istezanje

- provodi se između staklišta i tališta
- materijal izotropnih svojstava postaje anizotropan (bolja svojstva u smjeru izvlačenja)

11.1. Prirodna celulozna vlakna

Izvori:



Agave atrovirens (sisal)



Boehmeria nivea (ramija)

Obrada pamuka

1. Mercerizacija (John Mercer, 1844., H. Lowe, 1890.):

- obrada lužinom (bubrenje, promjena kristalne strukture)
- poboljšanje: obrada lužinom uz istezanje

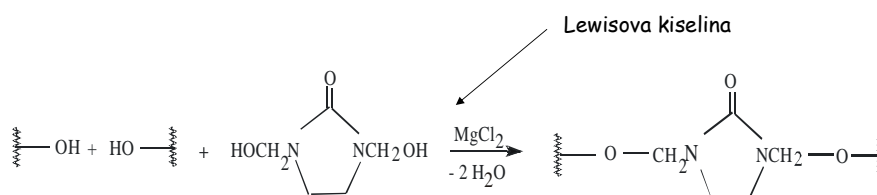
zadržava se elastičnost vlakana

- orijentacija
- visoki sjaj



2. Sprječavanje gužvanja:

- poprečno umrežavanje pomoću di(*N*-hidroksimetil) uree, epiklorhidrina, di-epoksidbutadiena...



11.2. Proteinska vlakna

11.2.1. Svila

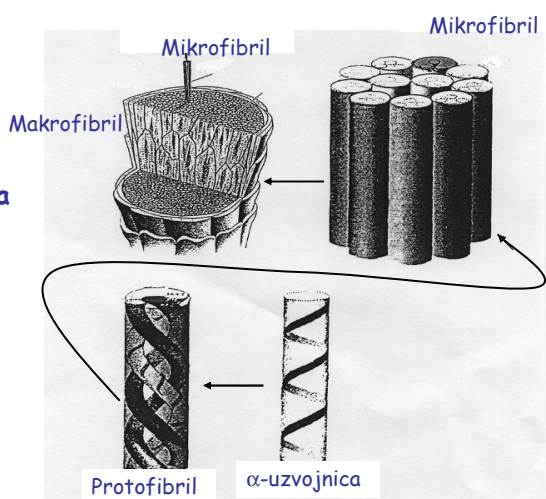
- prirodna svila sastoji se od 78% svilenog **fibroina** i 22% svilenog ljepljiva (sericin)
- kristalični dio fibroina je heksapeptid (-Gly-Ser-Gly-Ala-Gly-Ala-)n
- glicinski segmenti stvaraju ravne, glatke, istegnute lance, koji se mogu vrlo gusto slagati
- polipeptid je složen u antiparalelne β -naborane plohe, što omogućava višestruke vodikove veze okomite na peptidne lance
- posljedica je kristalična struktura svile, koja svili daje čvrstoću i malu fleksibilnost

Svojstva svilenog fibroina ovisno o vrsti svilene bube

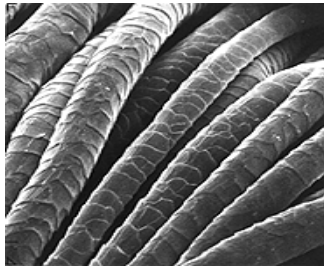
Vrsta svilene bube	Kristaličnost / ~ %	Produljenje u točki pucanja /%
<i>Anaphe moloneyi</i>	95	12,5
<i>Bombix mori</i>	60	24
<i>Antherea mylitta</i>	30	Teče te se produljuje do 35%

11.2.2. Vuna

- sastavljena od **keratina** (vlaknastog proteina)
- najzastupljenije aminokiseline: glutaminska kiselina, serin, glicin, arginin i leucin
- stvara α -uzvojnice (zbog postojanja težih bočnih lanaca u aminokiselinama)



Shema vunenog vlakna



Neoštećeno vuneno vlakno



Oštećeno vuneno vlakno

Svojstva vune

- vuna je u osnovi higroskopna
- upija do 30% vlage
- ali, ljuskice na površini odbijaju vodu
- u vodi i na toplom se skuplja
- prekidno istezanje 30-40%

Prekidna čvrstoća prirodnih vlakna

- određuje se kidalicom

Vlakno	Prekidna čvrstoća/ MPa
Pamuk	300 - 490
Laneno	260 - 770
Konopljino	580 - 680
Juteno	300 - 580
Vuna	100 - 170
Svila	240 - 520

Vlakna koja nemaju potrebnu čvrstoću se upredaju.

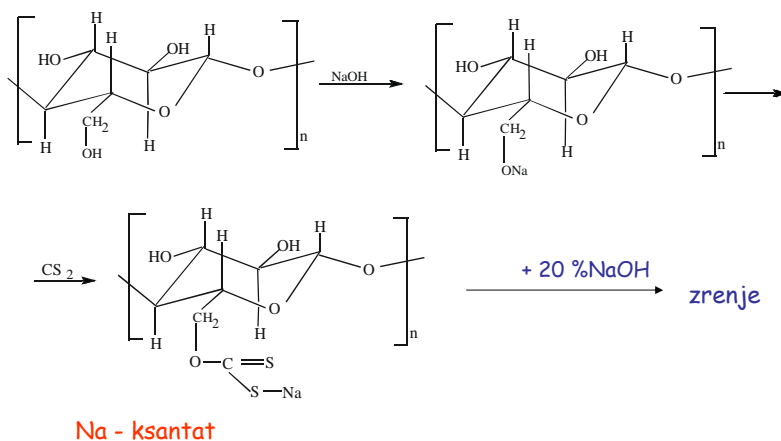
11.3. Modificirana prirodna vlakna

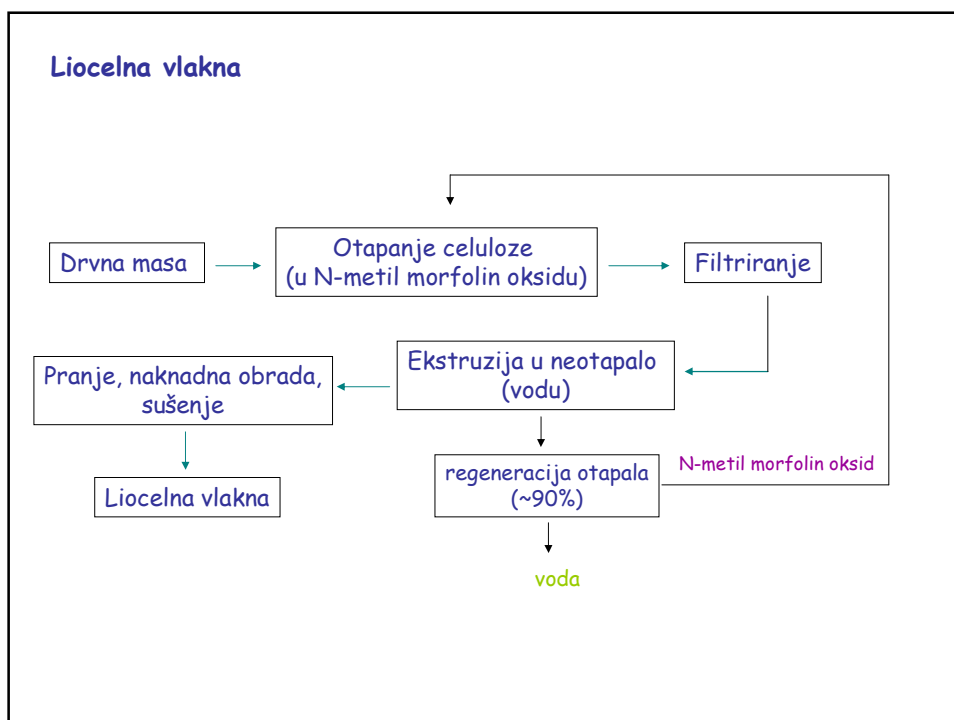
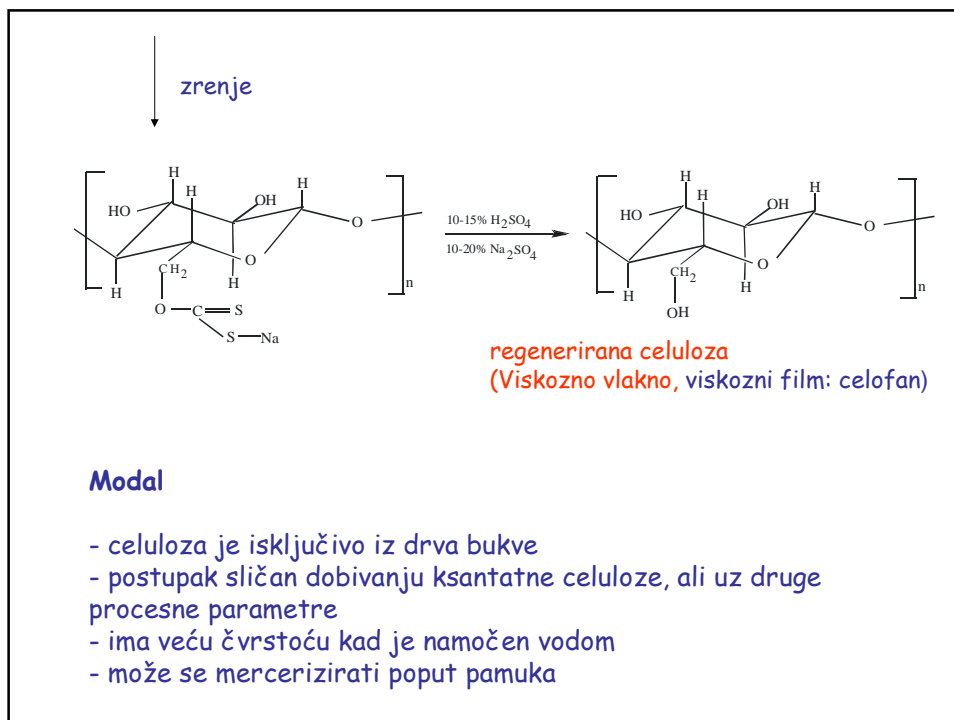
Regenerirana celuloza

- celuloza dobivena precipitacijom neotapalom iz otopine celuloze
- prethodno je potrebno kemijski modificirati celulozu radi postizanja topljivosti
- regenerirana celuloza u obliku filma ili vlakana
- Ranije: Chardonnet svila, kupramonijev rejon
- Danas: viskozna vlakna (ksantatna celuloza, viskozni rejon), modal, liocel

Viskozna vlakna

alkali celuloza)





Toplinska svojstva nekih vlakana

Vlakno	Topl. vodlj./ kJmin ⁻¹	Temp. razgradnje/°C
Pamuk	0,255	150
Viskozni rejon	0,251	190
Vuna	0,197	135
Svila	0,180	150

11.4. SINTETSKA ORGANSKA VLAKANA

Polimerni materijal	Prekidna čvrstoća/MPa	Istezanje /%
Poliamid 6,6 (orijentirani)	600	30
Poli(etilen-tereftalat)	350	30
Poliakrilonitril	270	30
Polipropilen	450	20
PE-UHMW	2400	5
Kevlar	3600	3

Postoje i anorganska vlakna:

- ugljična
- staklena
- azbestna

11.5. Ponašanje vlakana pri gorenju

- gorenje: brza oksidacija uz razvijanje topline i svjetlosti
- razlikovanje po brzini i načinu gorenja, mirisu i ostatku nakon gorenja

Celulozna vlakna:

- gore brzo
- nastavljaju gorjeti i nakon što se izvade iz plamena
- miris na papir
- rahli pepeljasti ostatak

Proteinska vlakna (vuna i svila)

- gore polagano
- nakon izdvajanja iz plamena prestaju gorjeti
- osjeća se miris izgorjele kose ili perja
- ostatak je porozan i lako se drobi među prstima

Sintetska vlakna

- tale se uz pojavu plamena ili bez plamena.
- miris ovisi o kemijskoj prirodi vlakna.
- ostatak nakon gorenja je tvrda, kompaktna kuglica najčešće tamne boje.

Vlakno	Način gorenja	Miris	Ostatak
Acetatno	Tali se, a zatim brzo gori.	Na octenu kiselinu.	Pougljenjene tvrde kuglice.
Kloridno	Tali se, izvan plamena ne gori, čađe, nakon gašenja bijele pare pocrne.	Nadražujući, bockajući (HCl).	Tvrđi, crni, staljeni ostatak.
Poliamidno	Tali se i rasplamsava, slabo gori izvan plamena, ne čađi.	Slabo na izgaranje kose, aromatičan (na kuhano zeleno povrće).	Tvrda crna kuglica.
Poliakrilonitrilno	Tali se, gori u i izvan plamena, čađi.	Sladunjavo aromatičan miris.	Crn, krhak ostatak.
Poliestersko	Tali se, gori čađavim plamenom, izvan plamena gori i dalje.	Sladunjavo aromatičan, lagano nadražujući.	Tvrđi žutosmeđi ostatak.
Polietilensko	Tali se, gori u i izvan plamena, ne čađi.	Na parafinsku svijeću.	Svjetlosmeđi, kruti ostatak.
Polipropilensko	Tali se, ne gori, bijele pare.	Na parafinsku svijeću.	Žućkastosmeđi tvrdi ostatak.

12. LJEPILA (ADHEZIVI)

- Lijepljenje je način učvršćivanja dvaju materijala u jedinstven i čvrst sklop pomoću adhezijskog spoja (veze).
- Materijal koji se lijepi naziva se *ADHERENS*, a materijal kojim se lijepi naziva se *LJEPILO* ili *ADHEZIV*.
- Pojava koja omogućava prijenos opterećenja s adherensa na adhezijsku vezu naziva se adhezija.
- Podjela ljepila:
 - ljepila na bazi organskih otapala
 - ljepila na vodenoj bazi
 - plastisoli
 - strukturna ljepila
 - rastaljiva ljepila

1. Ljepila na bazi organskih otapala

- otopine polikloroprena, poliuretana, akrilata, elastomera

2. Ljepila na bazi vode

- otopine prirodnih (škrob, kazeinati) ili sintetskih polimera
- polimerne disperzije ili emulzije (PVAC, EVA, PUR, akrilati)
- primjenjuju se za lijepljenje papira i drva

3. Plastisoli: ljepila u obliku paste (npr PVC + omekšavalo)

- zagrijavanjem pri 150...180°C polimer bubri u omekšavalu (dvofazni kapljeviti sol prelazi u jednofazni čvrsti gel)
- adhezivni film je omekšani polimer

12.1. Strukturna ljepila (konstrukcijska ljepila)

- Ljepila velike čvrstoće koji služe za lijepljenje također vrlo čvrstih materijala (drva, kompozita, metala), tako da je čvrstoća spoja veća od 6,9 MPa pri sobnoj temperaturi
- Pretežito duromeri
- Očvršćuju umreživanjem djelovanjem topline, svjetlosti ili dodatkom sredstva za umreživanje
- Vrlo polarni, velike površinske energije
- Otporni na agresivne uvjete u okolišu.

Fizički oblici neumreženih strukturnih adheziva

1. U obliku filma s nosačem: sadrže sve dodatke neophodne za stvaranje potrebne čvrstoće veze, očvršćuju djelovanjem topline
 - adhezivi u obliku filma skladište se i transportiraju pri niskim temperaturama
2. Jednokomponente ili dvokomponentne paste (ili viskozne kapljevine)
 - jednokomponentni sustavi očvršćuju djelovanjem topline, zračenja ili s vlagom iz zraka

- jednokomponentne kapljevine skladište se i transportiraju pri sobnoj temp., ali kad se otvori originalno pakovanje postoji mogućnost očvršćivanja s vlagom iz zraka
- dvokomponentni sustavi očvršćuju reakcijom između komponenata nakon miješanja, ali ne odmah već nakon određenog vremenskog perioda (*pot life*)
- dvokomponentni sustavi skladište se i transportiraju pri sobnoj temp.

Neki strukturni adhezivi

Tip	Oblik	Temp. očvršćivanja/°C
Fenolne smole	Toplinski umreživi filmovi ili paste	170
Epoksi smole	Toplinski umreživi filmovi ili paste	80, 120, 170
Epoksi smole	Dvokomponentne paste	25
Akrilati	Jednokomp. samoočvršćavajuća kapljevina	25
Akrilati	Dvokomponentne paste	25
Uretani	Dvokomponentne paste	25
Poliimidi	Toplinski umreživi filmovi	220
Bis-maleimidi	Toplinski umreživi filmovi ili paste	200

12.2. Rastaljiva ljepljiva (eng. hot-melt adhesives):

- ljepljiva koja se primjenjuju u rastaljenom stanju, a očvršćuju hlađenjem
- ne sadrže otapala
- termoplastični materijali (amorfni i kristalasti)
- EVA, LDPE, PP, SBS, parafinski voskovi
- Temperaturni raspon primjene materijala lijepljenog rastaljivim ljepljivama:

$$\Delta T = T_m - T_g$$

12. Premazi

- Premaz je sloj polimernog veziva s pigmentima i drugim dodatcima koji ostaju na površini materijala nakon sušenja. Namjena: zaštitna i/ili dekorativna
- **Sušenjem** se naziva proces stvaranja suhog filma iz kapljevito sloja nekog materijala nanesenog na čvrstu površinu.
- Ostvaruje se kroz tri osnovna procesa čiji je rezultat prelazak veziva iz kapljevito u čvrsto stanje:
 1. **ISPARAVANJE OTAPALA** - fizikalna pojava
 2. **OKSIDACIJA** - kemijski proces
 3. **POLIMERIZACIJA** - kemijski proces

KOMPONENTE PREMAZA

	KOMPONENTA	OSNOVNA FUNKCIJA
kontinuirana faza	VEZIVO (polimer ili smola)	Najvažniji sastavni dio premaza koji čine osnovu kontinuiranog filma. To su tvari koje procesom sušenja stvaraju suhi film na površini predmeta na koji se nanose i daju tom filmu osnovna kemijska i fizikalna svojstva.
	OTAPALO ili RAZRIJEĐIVAČ	Tekući hlapljivi organski spojevi koji se upotrebljavaju za otapanje veziva i razrijeđivanje na viskoznost prikladnu za proizvodnju i primjenu. Ne koriste se samo u praškastim premazima i potpuno polimerizirajućim sustavima.
diskontinuirana faza	ADITIVI	Pomoćne tvari koje se dodaju premazima za lakšu proizvodnju i primjenu, očuvanje boje tijekom skladištenja i poboljšanje nekih svojstava filma, npr. katalizatori, sikativi (sušila), omekšavala (plastifikatori) itd.
	PIGMENTI	Fino usitnjeni praškasti materijali, u pravilu netopljivi u vezivima i otapalima s kojima se kombiniraju.
	PUNILA	Praškasti anorganski materijali koji u premazima mogu imati različite uloge, utječu na fizikalna svojstva premaza, snižavaju cijenu

Veziva

- moraju stvarati koherentni, neprekinuti sloj koji potpuno prijanja uz podlogu.
- određuju mehanička i kemijska svojstva premaza i povezuju sve druge komponente premaza u optimalni proizvod te određuju način nanošenja i stvaranja zaštitnog sloja.

Polimeri kao veziva u premazima

Skupina polimera	Vrste
Prirodni polimeri	prirodne smole, kaučuk
Modificirani prirodni polimeri (modificirana celuloza)	nitroceluloza, celulozni acetobutirat, hidroksietil celuloza, soli karboksimetil celuloze
Sintetski polimeri	svi duromeri, poliuretani, poliakrilati i polimetakrilati, PVC i kopolimeri, silikoni, klorirani kaučuk

13. DODATCI (aditivi, modifikatori)

- Poboljšanje kemijske postojanosti: toplinski i svjetlosni stabilizatori, antioksidansi
- Usporavala gorenja
- Modifikatori mehaničkih svojstava: **omekšavala**, modifikatori toplinske postojanosti oblika, modifikatori žilavosti, punila, ojačala)
- Poboljšanje preradljivosti (unutarnja maziva, modifikatori reoloških svojstava)
- Modifikatori optičkih svojstava (pigmenti i bojila)
- Modifikatori površinskih svojstava (**antistatici**, vanjska maziva, poboljšavala adhezije)

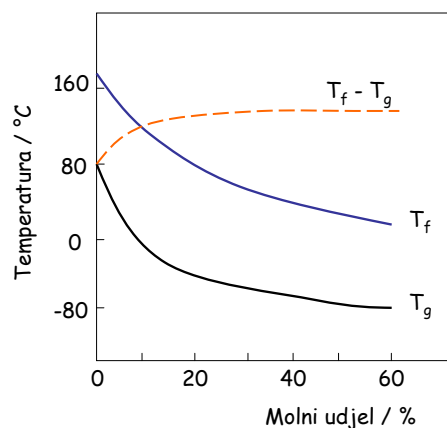
Dodatci i njihov udjel u polimernim materijalima

Dodatak	Maseni udjel/%	Dodatak	Maseni udjel/%
Antioksidansi	0,01 ... 2,0	Dodatci za preradu	0,5 ... 5,0
Svjetlosni stab.	0,1 ... 1,0	Usporavala gorenja	1 ... 20
Toplinski stab.	0,1 ... 2,0	Omekšavala	do 25
Antistatici	0,1 ... 1,0	Ojačala	25 ... 40
Bojila	0,02 ... 3,0	Punila	do 50

13.1. Omekšavala (ili plastifikatori; *eng.* plasticizers)

- pretežito se dodaju plastomerima, a nešto manje elastomerima
- svrha:
 - poboljšanje elastičnosti pri nižim temperaturama
 - olakšavanje prerade
- omekšavala smanjuju intermolekulske veze: povećanje gibljivosti makromolekula
- snižavanje staklišta - širenje viskoelastičnog područja
- snižavanje tečišta i viskoznosti polimerne taljevine
- istovremeno, smanjuje se čvrstoća, toplinska postojanost oblika, postojanost na otapala...
- svojstva omekšavanja ovise o razlici parametara topljivosti omekšavala i plastomera ($<1,8$)

- najviše omekšavala postoji za PVC: dibutil-ftalat (DBP), dioktil-ftalat (DOP, trikrezil-fosfat (TCF), epoksidirano sojino ulje te odgovarajući sebacati, adipati, maleati...
- omekšavala mogu biti niskomolekulska (prethodno navedena) ili polimerna (npr. poliesteri etilen- ili propilen-glikola i adipinske kiseline)



Ovisnost staklišta i tečišta PVC-a o udjelu trikrezil-fosfata

13.2. Antistatici

- Polimerni materijali teže stvaranju elektrostatičkog naboja (pozitivnog ili negativnog naboja na površini materijala)
- Količina i vrsta naboja ovisi o prirodi polimera, ali i o vlažnosti atmosfere, površinskim svojstvima i trljanju materijala
- Postojanje elektrostatičkog naboja na površini polimernih materijala ograničava primjenu za ambalažu, vlakna, pakovanje praškastih materijala te upaljivih ili eksplozivnih materijala
- Elektrostatički naboj odvodi se fizikalnim metodama ili pomoću male količine vodljivih dodataka (**antistatici**)
- **Antistatici: voda, amini, amonijeve soli, amidi, metali, čađa, grafit...**

14. Općenito o razgradnji polimera

- **Razgradnja** polimera - bilo koji proces koji dovodi do promjena u strukturi i do pogoršanja svojstava polimera
 - Dugotrajna razgradnja izazvana atmosferskim agensima: starenje materijala
- Razgradnja može biti izazvana:
 - toplinskim djelovanjem
 - kemijskim agensima
 - mehaničkim djelovanjem
 - biološkim djelovanjem
 - zračenjem

Najčešće: kombinacija navedenih faktora

Na stabilnost polimera prvenstveno utječe jakost kemijskih veza (energija kemijskih veza).

Energija nekih kemijskih veza /(kJmol⁻¹)

C-F	485,6	C _{ar} -C _{ar}	418,6
C-H	406,0	C _{ar} -H	418,6
Si-O	443,7	C _{ar} -N	460,5
C-C	347,4	C _{ar} -O	447,9

Na tijek razgradnih procesa u polimerima utječe:

- kemijski sastav
- molekulna masa
- konfiguracija i konformacija
- granatost, umreženost, kristaličnost
- ostatci iz procesa polimerizacije

Primjeri razgradnje polimera:

- PE: pri povišenoj temperaturi u prisutnosti kisika postaje krh materijal; smanjenje molekulske mase oksidacijskom razgradnjom i povećanje stupnja kristalnosti
- PB: oksidacijom nastaje jako umreženi polimer koji gubi elastomerna svojstva
- PVC: pri povišenoj temperaturi postupno mijenja boju od žute prema smeđoj - nastaju konjugirani dieni

Promjene tijekom procesa razgradnje:

- promjena boje
- pojava napuklina
- pogoršanje mehaničkih i električnih svojstava
- povećanje krтости

14.1. Toplinska razgradnja polimera

Reakcije toplinske razgradnje polimera se s obzirom na razgradne produkte dijele na:

1. reakcije depolimerizacije
2. statističko pucanje primarnih kemijskih veza
3. eliminaciju funkcionalnih skupina

Toplinski stabilizatori: dodatci koji usporavaju ili sprječavaju toplinsku razgradnju polimera

Toplinski stabilizatori PVC-a: **bazične olovne soli**, soli masnih kiselina i teških metala (Ba, **Cd**, Zn, Sn), tioli, organofosfiti.

Mehanizam stabilizacije PVC-a:

- reakcija s klorovodičnom kiselinom (soli metala)
- smanjivanje broja nastalih dvostrukih veza (tioli)

14.2. Oksidacijska razgradnja polimera

- Reakcija između polimernih molekula i kisika pri temperaturama pri kojima je toplinska razgradnja zanemariva
- U reakcijama nastaju peroksi-, hidroksi-, hidroperoksi- ili oksiradikali

Kombinacija toplinske i oksidacijske razgradnje:

TERMOOKSIDACIJSKA RAZGRADNJA

Antioksidansi: tvari koje i u malim koncentracijama usporavaju ili zaustavljaju oksidacijsku razgradnju:

- fenolni antioksidansi (tercijarni butil krezol)
- supstituirani amini u kombinaciji s tercijskim fosfinima i fosfitima (reagiraju s hidroperoksidom).

Najviše se koriste za stabilizaciju poliolefina, PS i ABS-a, kaučuka.

14.3. Fotooksidacijska razgradnja

- Razgradnja polimernih materijala oksidacijskim procesima inicirana ultraljubičastim zračenjem, valnih duljina 290...400 nm
- Energija UV zračenja je $300\ldots400 \text{ kJmol}^{-1}$
- Svjetlosni stabilizatori
 - zaustavljaju ili usporavaju proces svjetlosne razgradnjeDjelovanje stabilizatora temelji se na dva principa:
 - Dodavanjem tvari koje zasjenjuju makromolekule i sprječavaju prodiranje svjetla: *svjetlosni apsorberi (čada)*
 - Dodavanjem tvari koje preuzimaju višak apsorbirane energije od pobuđenih makromolekula i tako ih deaktiviraju: *deaktivatori (HALS stabilizatori - derivati tetrametil piperidina)*

16.4. Gorivost polimera

- Iznad 300°C polimeri su podložni nagloj razgradnji - zapaljivi materijali
- Pri tom nastaju niskomolekulski plinoviti i kapljeviti spojevi
- Nastali spojevi su često zapaljivi, a ponekad korozivni i otrovni



Modifikacija polimernih materijala u cilju smanjenja gorivosti!

Sklonost gorenju izražava se *graničnim indeksom kisika (GOI)*: - najmanja količina kisika u smjesi kisik-dušik koja je potrebna da ispitno tijelo gori pod normiranim uvjetima.

Veći GOI znači manju sklonost gorenju

GOI > 21- materijali ne izgaraju na zraku

GOI 25...27 - materijali male zapaljivosti (samogasivi)

Polimer	GOI	Polimer	GOI
poli(metil-metakrilat)	17	aromatski poliamidi	28
polietilen, polipropilen	18	fenol-formaldehidne smole	35
polistiren	18,5	poli(klorbutadien)	40
vuna	25	poli(vinil-klorid)	45
polikarbonati	27	poli(tetrafluoroetilen)	90

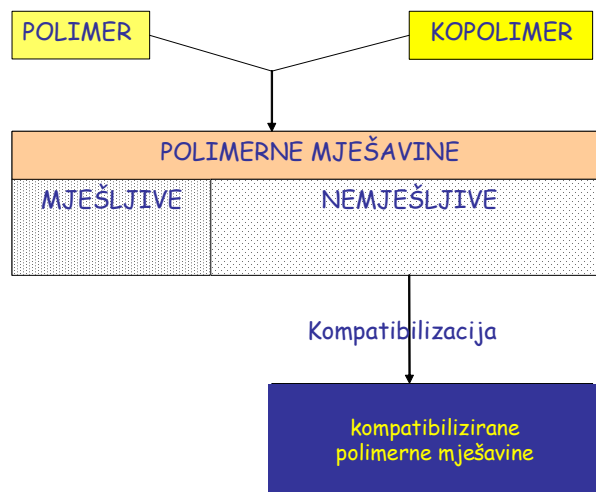
- Smanjenje gorivosti zapaljivih materijala provodi se dodatkom usporavala gorenja ili *inhibitora gorenja*.
- Mogu djelovati sami ili sinergistički s drugim dodatkom.
- Inhibitori gorenja:
 - spojevi s halogenim elementima (bromirani spojevi)
 - fosforovi spojevi
 - anorganski hidroksidi i karbonati
 - smjese koje stvaraju pjenasti karbonizirani zaštitni sloj

15. Polimerne mješavine

- Polimerne mješavine - rezultat miješanja dvaju ili više polimera
- Cilj - dobivanje materijala željenih primjenskih svojstava

EKONOMIČNOST - glavni razlog pripreme i razvoja različitih smjesa, mješavina i kompozita

1. proširivanje područja primjene inženjerskih polimera razrjeđivanjem jeftinijim, širokoprимjenljivim polimerima
2. razvijanje materijala s nizom željenih svojstava
3. stvaranje materijala iznimnih svojstava sinergizmom svojstava dvaju polimera
4. prilagođavanje svojstava mješavine zahtjevima kupca
5. recikliranje industrijskog i/ili komunalnog otpada



Slika 1. Relacije u nomenklaturi polimernih mješavina

- **POLIMERNA MJEŠAVINA** - makroskopski homogena mješavina od najmanje dvaju polimera ili kopolimera (blend) u kojoj je udio komponenata veći od 2 % (ako je komponenta dodana u manjoj količini naziva se modifikatorom)
- **MJEŠLJIVA POLIMERNA MJEŠAVINA** - polimerna mješavina homogena na molekulskom nivou, pri čemu je slobodna energija miješanja negativna:

$$\Delta G_m \approx \Delta H_m \leq 0$$
 - veličina domena usporediva je s dimenzijama makromolekulskog statističkog segmenta
- **NEMJEŠLJIVA POLIMERNA MJEŠAVINA** - svaka polimerna mješavina gdje je:

$$\Delta G_m \approx \Delta H_m > 0$$
- **DJELOMIČNO MJEŠLJIVA POLIMERNA MJEŠAVINA** - mješljivost samo amorfnih faza, mješljivost pri vrlo malim udjelima jedne od komponenata...

- **KOMPATIBILNE POLIMERNE MJEŠAVINE** - komercijalno važne nemješljive polimerne mješavine, makroskopski homogene, poboljšanih fizikalnih svojstava u odnosu na ishodne polimere (šire od mješljivosti)
- **KOMPATIBILIZIRANE POLIMERNE MJEŠAVINE** - nemješljive polimerne mješavine modificirane međupovršine ili morfologije
- **KOMPATIBILIZACIJA** - proces modificiranja svojstava međupovršine komponenata u nemješljivim polimernim mješavinama s ciljem snižavanja napetosti međupovršine i stabilizacije željene morfologije
- Polimerni parovi su u većini slučajeva nemješljivi jer je njihova mješavina termodinamički nepovoljnija od zasebnih polimera (entropija: miješanjem se ne prelazi u stanje većeg nereda)
- Ali, ukoliko je mješavina energijski stabilnija od komponenata, dolazi do mješljivosti (postojanje specifičnih interakcija)

15.1. TERMODINAMIČKI ASPEKTI MJEŠLJIVOSTI

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

ΔG_m - Gibbsova energija miješanja

ΔH_m - promjena entalpije kod miješanja

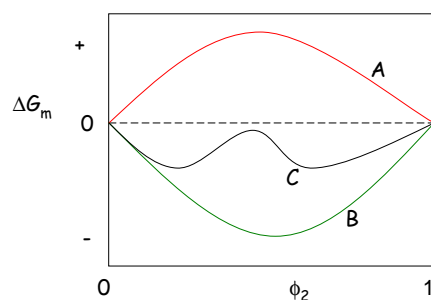
$T\Delta S_m$ - promjena entropije kod miješanja

Osnovni, ali ne i dovoljni uvjet mješljivosti je:

$$\Delta G_m < 0$$

Varijable koje kontroliraju mješljivost su: temperatura, volumni udio komponenata, stupanj polimerizacije (molekulska masa), interakcija polimera u smjesi.

$$\Delta G_m = RT \left[\underbrace{\frac{\phi_1 \ln \phi_1}{x_1} + \frac{\phi_2 \ln \phi_2}{x_2}}_{\text{entropijski doprinos}} + \underbrace{\chi_{12} \phi_1 \phi_2}_{\text{entalpijski doprinos}} \right] \quad (2)$$



ϕ - volumni udio
 x - stupanj polimerizacije
 χ - Hildebrandtov parametar interakcije

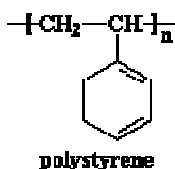
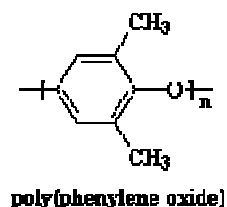
Zato mora biti zadovoljen i nužni uvjet mješljivosti (minimum na krivulji):

$$\left[\frac{\delta^2 \Delta G_m}{\delta \phi_2^2} \right]_{T,p} > 0 \quad (3)$$

Primjeri mješljivih polimernih parova i specifičnih interakcija

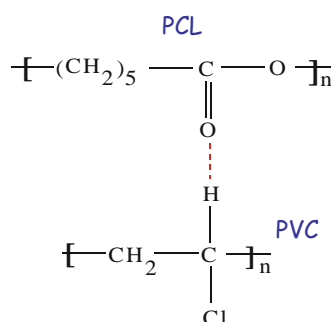
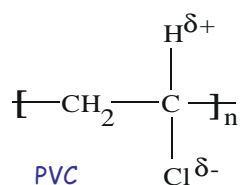
Polimer 1	Polimer 2	Specifična interakcija
PS	PPO	Veza između π - orbitala u aromatskom prstenu PS i $-\text{CH}_2$ skupina u PPO
PS	PVME	Između vodika iz $-\text{CH}$ skupina PS i eterske skupine u PVME
PVC	PCL	Između vodika iz CHCl i esterske skupine
PEO	PAA, PPO	Izravna vodikova veza
PMMA	PVF ₂	$=\text{CO}$ istežanje u PMMA i ukupno smanjenje pokretljivosti C atoma
PB-1	PP	Nema specifičnih interakcija

1. PPO i PS su mješljivi zbog asocijacije aromatskih jezgri



Slično: PBT i PET

2. Vodikova veza između polimera
- PCL je polimerno omekšavalo PVC-a

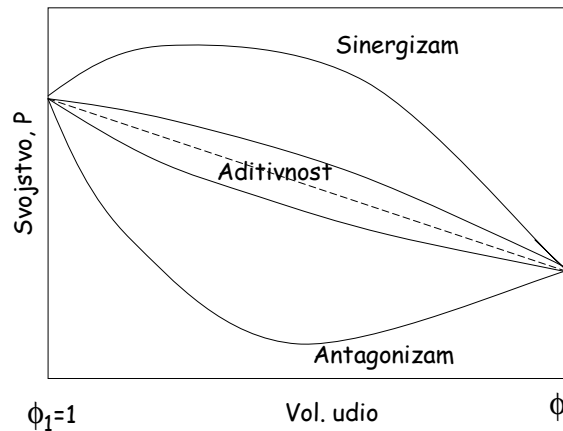


15.2. Svojstva mješljivih polimernih mješavina

- U čitavom području koncentracija na mikroskopskom nivou prisutna jedna kontinuirana faza
- Mehanička svojstva jednaka su prosjeku svojstava pojedinih komponenata (aditivnost)
- Nema separacije (odvajanja) faza zbog sila smicanja
- Eksperimentalno: $P = P_1 \phi_1 + P_2 \phi_2 + I \phi_1 \phi_2$

P: svojstvo

I: interakcija

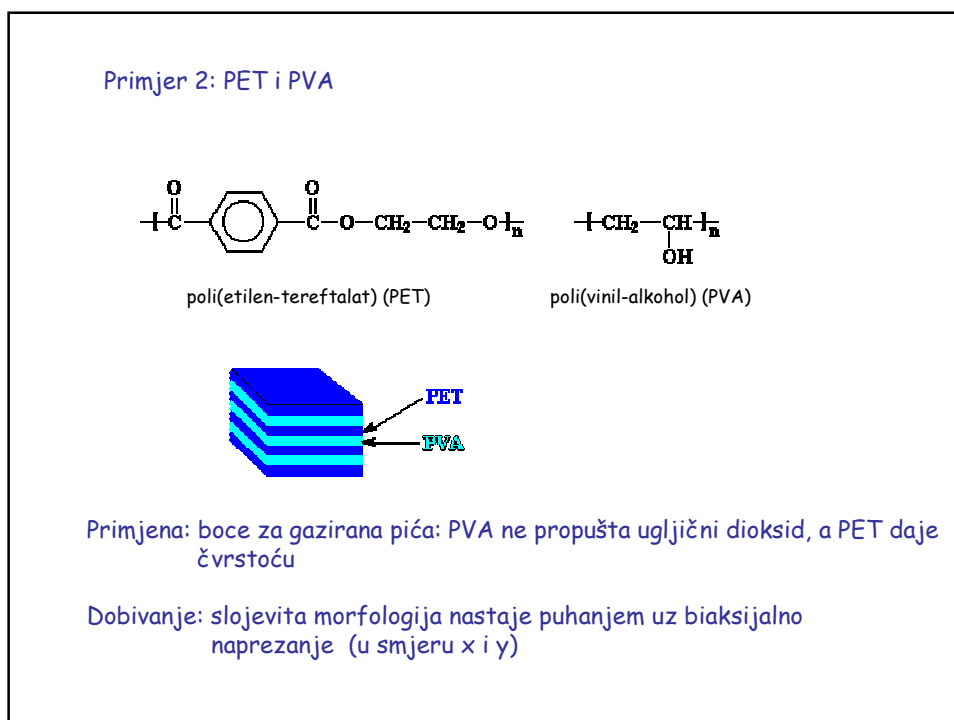
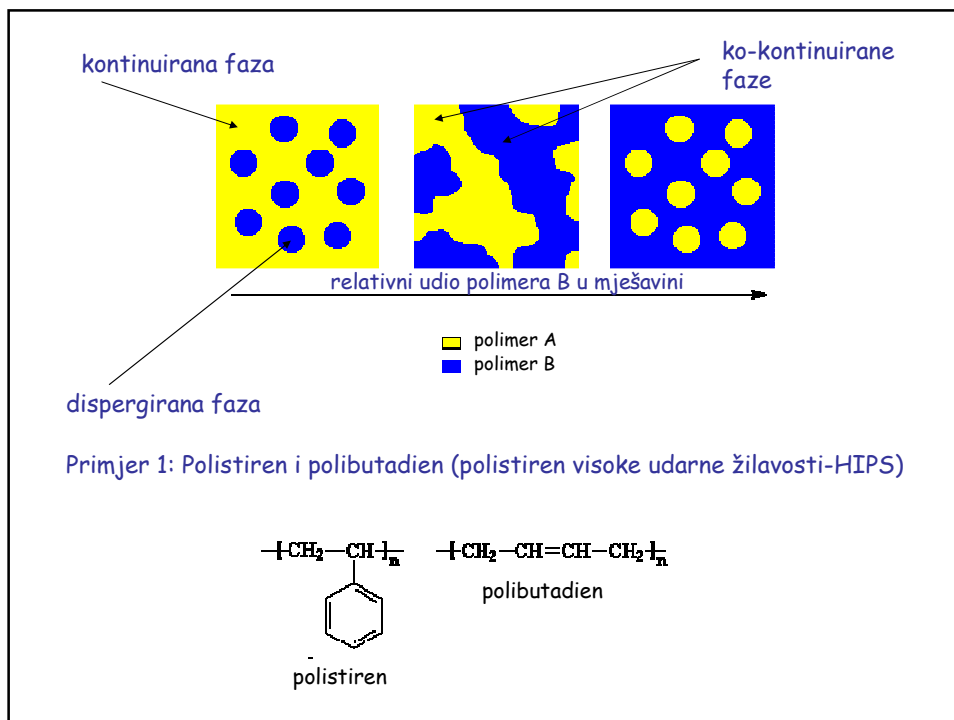


Primjer: mješavina ima jedinstveno staklište koje se nalazi između staklišta komponenata.

P : staklište, gustoća, indeks loma, toplinska vodljivost, toplinski kapacitet, termodinamička svojstva, modul elastičnosti, čvrstoća, modul elastičnosti, površinska napetost...

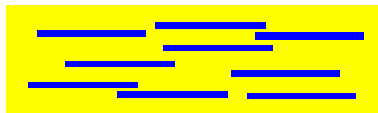
17.3. Svojstva i morfologija nemješljivih polimernih mješavina

- većina polimera je u osnovi nemješljiva (ne vrijedi da se slično miješa sa sličnim)
- prisutna je separacija faza (poput masnoće koja pliva na vodi)
- ovisno o omjeru komponenata u mješavini razlikuje se kontinuirana i dispergirana faza
- neke nemješljive "mješavine" zbog specifičnih svojstava imaju široku primjenu
- uobičajeno svojstvo je da nemješljiva mješavina dvaju amorfnih polimera ima dva staklišta koja odgovaraju staklištu komponenata



Naprezanje u jednom smjeru (npr. tijekom ekstruzije):

- nastaju štapićaste diskontinuirane domene jednog polimera u kontinuiranoj fazi drugog polimera (proizvodnja sintetskih vlakana)
- dispergirana faza djeluje kao ojačalo

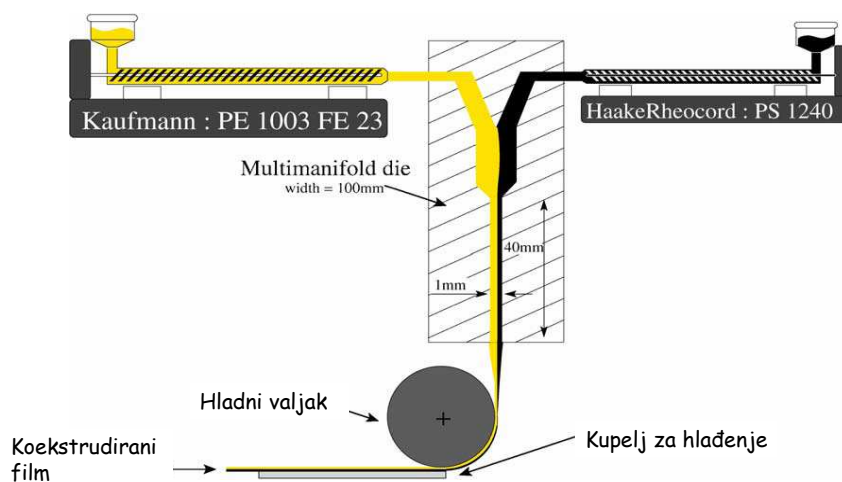


Napomena:

u industrijskoj proizvodnji plastičnih filmova ili ploča paralelni poredak dobije se procesom koekstruzije, a ne miješanjem polimera:

- PE/PET (ambalaža prehrambenih proizvoda)
- PE/PA/PET (ambalaža cartridge-a za laserske printere)

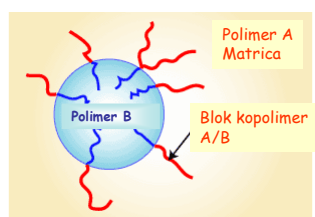
Shematski prikaz koekstruzije



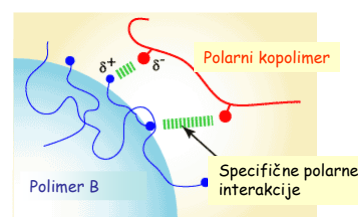
15.4 Kompatibilizacija nemješljivih polimera

- Osnovni cilj: dobiti stabilnu i ponovljivu disperziju koja daje željena svojstva i morfologiju
- Može se postići:
 - Dodatkom blok ili graft kopolimera
 - Reakcijom u mješavini s ciljem stvaranja in-situ kopolimera
 - IPN-tehnologijom
 - Umreživanjem sastojaka mješavine
 - Modifikacijom homopolimera uvođenjem skupina koje potiču interakcije među komponentama (kisele, bazne, ionske, kompleksi za prijenos naboja, grupe koje stvaraju vodikovu vezu...)
 - Dodatkom zajedničkog otapala
 - Smičnim naprezanjima (reaktivna ekstruzija)

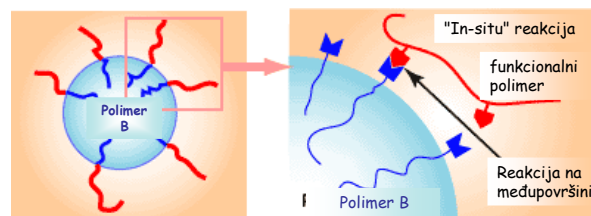
Metode kompatibilizacije



Kompatibilizacija blok-kopolimerom



Dodatak polarnog kopolimera



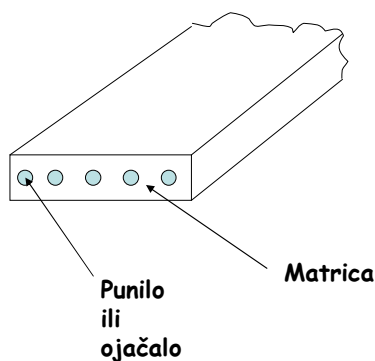
Stvaranje in-situ kopolimera

16. Polimerni kompoziti

- Kompozitni materijal: materijal koji se sastoji od dvije ili više **fizički različitih** i **mehanički odvojivih** faza
- Heterogeni sustavi **kontrolirane disperzije** jedne faze u drugoj
- Mehanička svojstva kompozita **bolja** su od svojstava ishodnih komponenata (to je cilj priprave kompozita)
- Komponente moraju biti prisutne po cijelom presjeku, tako da je materijal u dovoljno velikim područjima homogen
- Kompoziti su materijali proizvedeni ljudskim radom (guma, beton..)
- Prirodni kompozitom može se smatrati drvo

Osnovna definicija kompozita

- Kompoziti su homogeni materijali dobiveni spajanjem dvaju ili više različitih materijala (punila ili ojačala s kompatibilnom matricom kao vezivom) s ciljem postizanja specifičnih karakteristika i svojstava.



Sredstva za kompatibilizaciju matrice i punila ili ojačala:
- nazivaju se i veziva ili agensi za spajanje
- poboljšavaju adheziju

MATRICA

- raspodjela i prijenos opterećenja na punilo ili ojačalo
- zaštita punila ili ojačala od vanjskih utjecaja (oksidacije, korozije...)
- daje oblik izratku

• Podjela kompozita prema vrsti matrice

- kompoziti s metalnom matricom
- kompoziti s nemetalnom matricom (polimerni, keramički)

OJAČALO/PUNILO

- povećavaju modul i čvrstoću matrice
- smanjuju rastezljivost
- snižavaju cijenu

• Podjela kompozita prema vrsti ojačala

- kompoziti ojačani česticama
- kompoziti ojačani vlaknima
- strukturni kompoziti

- Osnovna karakteristika ojačala je:

omjer oblika: l/d

l - duljina čestice ojačala

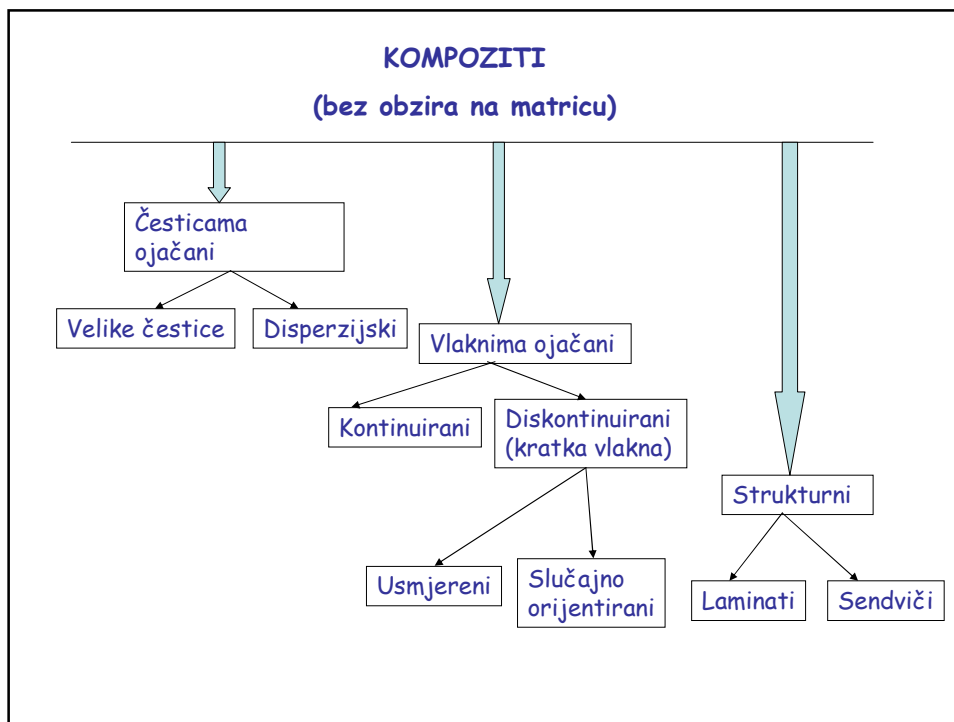
d - promjer čestice ojačala

Česticama ojačani kompoziti: $l/d \rightarrow 1$ (dimenzije čestica su približno jednake u svim smjerovima)

Vlaknima ojačani kompoziti: $l/d \gg 1$

Kontinuirana vlakna: $l/d > 10$

Diskontinuirana vlakna: $l/d < 10$



16.1. Polimerne matrice kompozita

Prve polimerne matrice u kompozitima bili su:

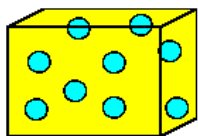
Duromeri: epoksidne smole, nezasićeni poliesteri, vinil-esterske smole, fenolne smole i poliimidi

Slijede:

Plastomeri

- manje kruti i čvrsti kompoziti u odnosu na duromere
- veća žilavost
- kraće vrijeme prerade
- mogućnost ponovnog oblikovanja
- mogućnost oporabe
- velika viskoznost polimerne taljevine (nedostatak)
- nagli razvoj u auto-industriji

16.1.1. Polimerni kompoziti ojačani česticama (eng. Particles-reinforced polymer composites)



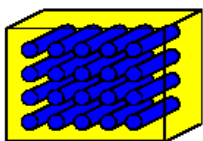
staklene kuglice
čađa
 CaCO_3
gline

Ovisno o veličini čestica dijele se na:

- **Kompozite s velikim česticama:** čestice ograničavaju gibanja matrice
- **Disperzijski ojačane kompozite**
 - čestice veličine 10-100 nm
 - matrica podnosi glavnu opterećenja, a male čestice ograničavaju plastičnu deformaciju

Imaju i ulogu punila: smanjuju cijenu proizvoda

16.1.2. Vlaknima ojačani polimerni kompoziti (eng. Fibre-reinforced polymer composites)



Svojstva kompozita ovise o:

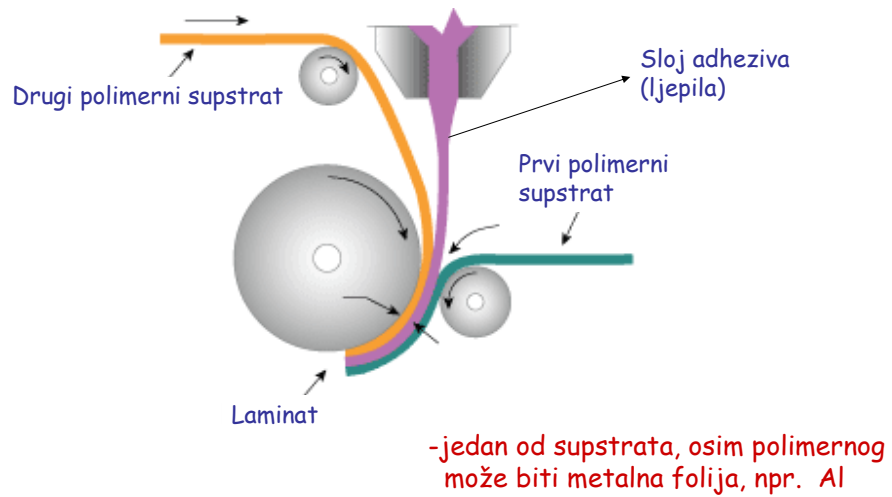
- tipu vlakna
- udjelu vlakana
- raspodjeli vlakana
- orijentaciji vlakana

Vrste vlakana

- Staklena vlakna (E-staklo, S- staklo, C- staklo: vlakna promjera 3...20 μm)
- Ostala anorganska vlakna (kvarcna, keramička, metalna, azbestna)
- Ugljikova (grafitna, karbonska) vlakna
- Organska vlakna (prirodna i sintetska)

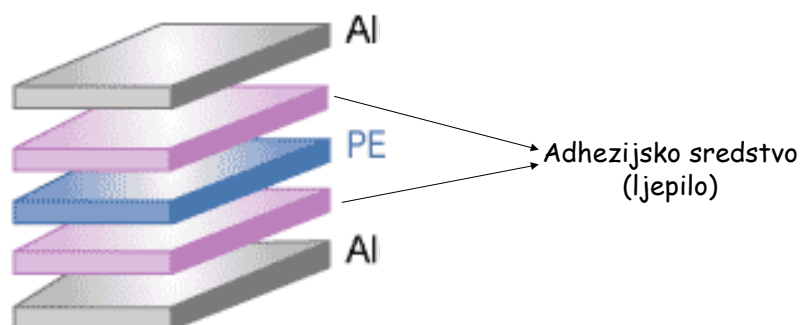
16.3. Strukturni kompoziti

1. Laminati

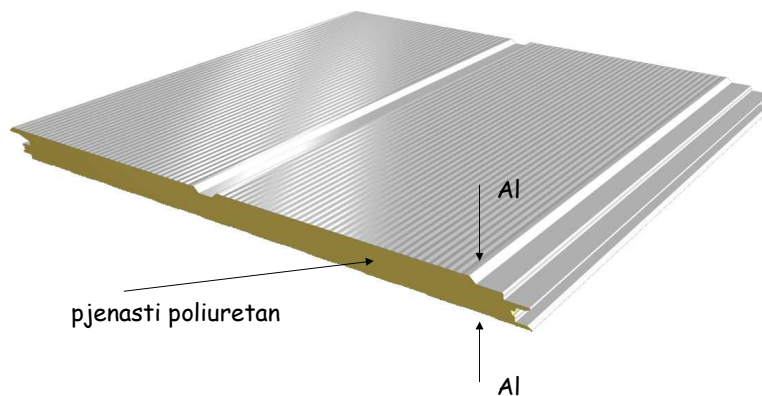


2. Sendvič strukture

Pr. 1: metal- polimerni materijal-metal



Pr. 2: metal-pjenasti polimerni materijal-metal



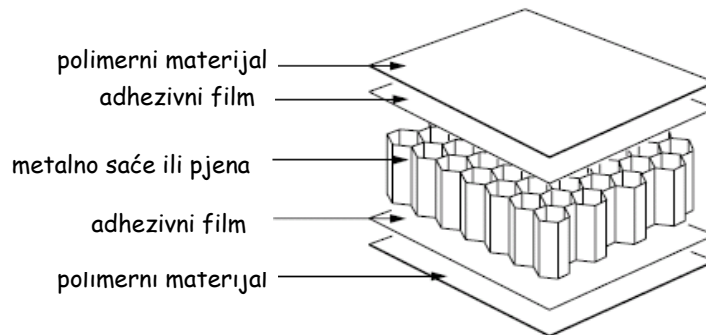
- nije potrebno ljepilo
- radi bolje adhezije površina aluminija se obrađuje, npr. siliranjem

Pr. 3: vanjske strane: aluminij, čelik, drvo, tvrdi PVC
jezgra: pjenasti polistiren



- potrebno adhezijsko sredstvo, npr. jednokomponentno poliuretansko ljepilo

Pr. 4: polimerni materijal-metal-polimerni materijal



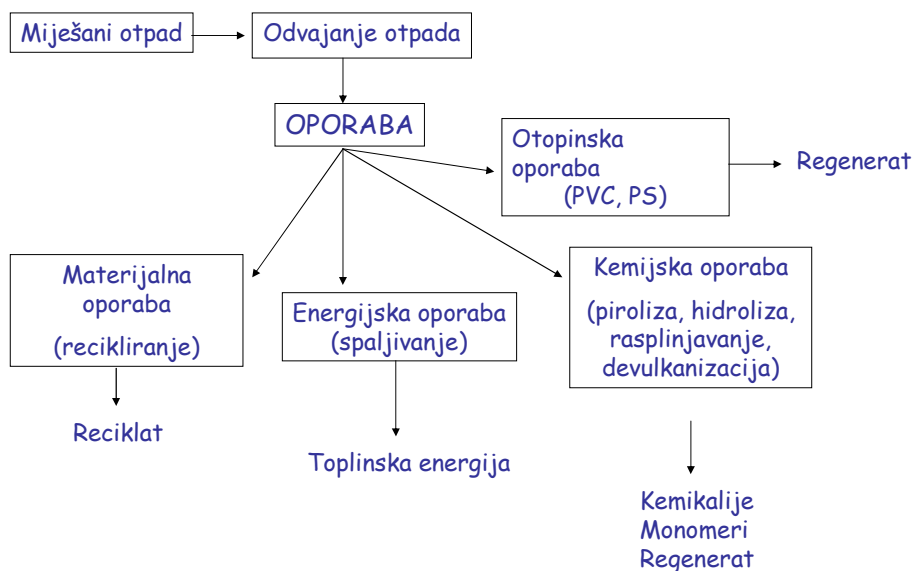
Materijalna uporaba - recikliranje:

- najpoznatiji oblik ponovne uporabe polimera
- taljevinski postupcima kojima se iz plastičnog otpada oblikuju nove tvorevine
- ovako se može uporabiti 80% plastomera

Energijska uporaba

- spaljivanje plastičnog otpada u spalionicama
- nastala toplina se koristi za zagrijavanje vode ili stanova ili proizvodnju električne energije
- spaljivanje plastičnog otpada u cementnim pećima
- spaljivanje plastičnog otpada s muljem iz otpadnih voda (ušteda fosilnog goriva)

17. OPORABA PLASTIČNOG I GUMENOG OTPADA



Kemijska uporaba

- svi postupci uporabe pri kojima osim promjene oblika i funkcije primarnog proizvoda dolazi i do promjene molekulske strukture

- *razgradnja do niskomolekulskih tvari koje se koriste u rafinerijama ili kemijskim postrojenjima*

1. **piroliza** - razgradnja pri povišenim temperaturama bez prisutnosti zraka
2. **hidroliza** - razgradnja u vodenim otopinama, npr. PET-a, poliuretana ili poliamida
PET = tereftalna kiselina i etilen glikol

PA = diamin + poliol

PUR = diizocijanat + poliol

3. **alkoholiza: metanoliza, glikoliza**

4. **hidriranje** - adicija vodika na dvostruke veze; nastaju kapljevita goriva (pri visokom tlaku i temperaturi)

Otopinska uporaba

- otapanje polimernih materijala u pogodnim otapalima
- ne dolazi do razgradnje komponenata
- visoki stupanj čistoće polimera
- skup postupak

1. Sumativno otapanje

- otapanje miješanog otpada u jednom otapalu i postupno otapanje komponenata pri različitim temperaturama
- slab učinak odvajanja

2. Selektivno otapanje

- izdvajanje svake komponente zasebnim otapalom
- visok učinak odvajanja

