

Sintetički organski polimeri

Biškupić, Roberto

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:527711>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2023-12-04**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Roberto Biškupić

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Sintetički organski polimeri

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za organsku kemiju

Mentor rada: Izv. prof. dr. sc. V. Petrović Peroković

Zagreb, 2020.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

19. rujna 2020.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

02. listopada 2020.

Mentor rada: Izv. prof. dr. sc. V. Petrović Peroković

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. SINTETIČKI ORGANSKI POLIMERI	3
2.1. Podjela polimera	3
2.2. Sinteza sintetičkih organskih polimera	5
2.2.1.1. <i>Kondenzacijske reakcije</i>	<i>6</i>
2.2.2.1. <i>Radikalna polimerizacija</i>	<i>10</i>
2.2.2.2. <i>Prijenos lanca.....</i>	<i>11</i>
2.2.2.3. <i>Ionska polimerizacija</i>	<i>13</i>
2.2.2.3.1. <i>Anionska polimerizacija</i>	<i>13</i>
2.2.2.3.2. <i>Kationska polimerizacija.....</i>	<i>14</i>
2.3. Svojstva polimera.....	17
2.4. Često korišteni polimeri i njihova sinteza.....	18
2.4.1. <i>Polietilen, PE</i>	<i>19</i>
2.4.2. <i>Polipropilen, PP.....</i>	<i>20</i>
2.4.3. <i>Poli(vinil-klorid), PVC.....</i>	<i>22</i>
2.4.4. <i>Polistiren, PS</i>	<i>23</i>
2.4.5. <i>Najlon.....</i>	<i>25</i>
2.4.6. <i>Poli(etilen-tereftalat) (PET).....</i>	<i>27</i>
2.5. Analiza polimera	30
2.5.1. <i>Određivanje molekulske mase.....</i>	<i>30</i>
2.5.2. <i>Infracrvena spektroskopija (IR).....</i>	<i>31</i>
2.5.3. <i>Spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije (NMR)</i>	<i>32</i>
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	34

§ Sažetak

Živimo u svijetu polimera, kako onih *prirodnih* (biopolimeri) koje proizvode biljke, životinje ili pak nastaju u našem organizmu, tako i onih *sintetičkih* bez kojih nam svakodnevni život nezamisliv. Biopolimerima se ljudi koriste od davnina, primjerice izrađuju razne predmete od drveta (celuloza), kože ili krzna (polimeri aminokiselina). Ovdje će biti riječi o sintetičkim polimerima koji su u naše živote ušli, isprva uglavnom slučajnim otkrićima, prije 100-njak godina i napravili pravu revoluciju.

Polimeri, prirodni i sintetički, su makromolekule građene od manjih podjedinica koje se nazivaju monomeri. Sintetičke polimere dalje možemo podijeliti na organske, anorganske i mješovite polimere. S kemijskog stanovišta sintetičke organske polimere, koji su tema ovog rada, dobivamo različitim reakcijama i mehanizmima te prema tome razlikujemo dvije velike skupine, adicijske i kondenzacijske polimere. Jedinstvena fizikalna i mehanička svojstva polimera kao materijala koji se koriste u svim područjima života posljedica su njihove strukture i ovise o monomeru od kojeg je polimer sastavljen. Zbog njihovih strukturnih razlika, svaki polimer se može analizirati različitim metodama.

Ovaj rad opisuje procese i mehanizme kojima nastaju sintetički organski polimeri te opisuje pripremu i upotrebu nekih od najvažnijih i najkorištenijih sintetičkih organskih polimera.

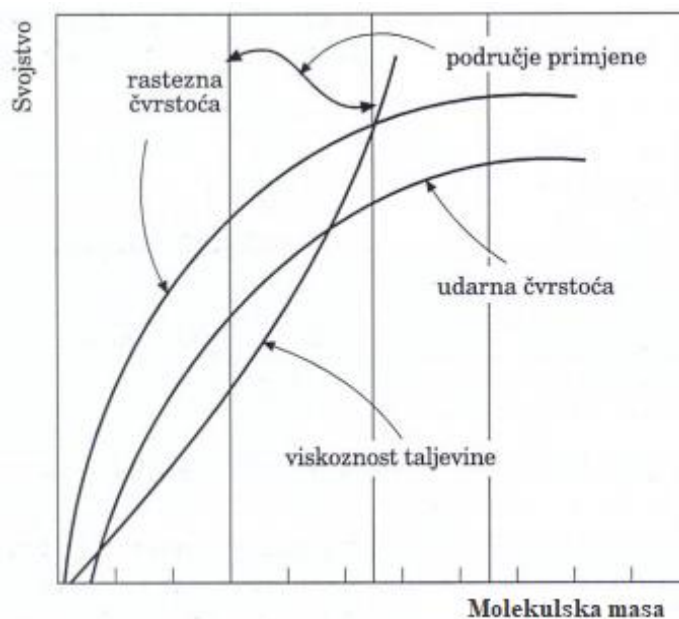
§ 1. UVOD

Makromolekule su kemijski spojevi iznimno velikih molekulskih masa u rasponu od nekoliko tisuća, pa do nekoliko milijuna grama i iznimno velikih dimenzija. Riječ polimer prvi put upotrebljava Jöns Jakob Berzelius 1833. godine te ih opisuje kao spojeve sličnih empirijskih formula ali različitih molekulskih masa. Tvrdio je da je glukoza polimer formaldehida, što se kasnije pokazalo pogrešnim.¹ Današnja definicija polimera je da se oni sastoje od dugačkih i savitljivih makromolekula koje mogu mijenjati oblik i koje ne sadrže isti broj ponavljajućih jedinica u svojoj strukturi. Po IUPAC-ovoj definiciji broj ponavljajućih jedinica mora biti toliko velik da se dodatkom ili oduzimanjem jedne jedinice, većina svojstava polimera značajno ne promijeni.

Polimere dobivamo procesom polimerizacije. Polimerizacija je kemijska reakcija u kojoj se monomerne jedinice, male molekulske mase, povezuju kovalentnim vezama, te tako stvaraju polimere velikih molekulskih masa. Broj ponavljajućih monomernih jedinica predstavljamo sa *stupnjem polimerizacije polimera*, \overline{DP} ,

$$\overline{Mn} = \overline{DP} \times M_0$$

\overline{Mn} označava molekulsku masu polimera, \overline{DP} je stupanj polimerizacije polimera, a M_0 je molekulska masa monomera koji se koristi u procesu polimerizacije. Velikim stupnjem polimerizacije koji je povezan s velikom molekulskom masom možemo okarakterizirati čvrste filmove i vlakna. Malim stupnjem polimerizacijom i malom molekulskom masom možemo okarakterizirati različite viskozne kapljevine i lako taljive krutine. Te lako taljive krutine i viskozne kapljevine nazivamo oligomerima, a one se sastoje od malog broja spojenih monomera. Povećanje molekulske mase utječe na svojstva polimera, što je prikazano na slici 1.



Slika 1. Utjecaj molekulske mase na mehanička svojstva polimera ²

Polimeri mogu biti sintetski i prirodni. Prirodne polimere nazivamo biopolimerima te ih dobivamo putem biopolimerizacije. Sintetički polimeri su većinski organski, ali mogu biti i anorganski. Sintetički organski polimeri sastoje se od atoma ugljika, vodika, kisika, dušika i drugih. U nekim sintetičkim organskim polimerima nalazimo anorganske elemente poput bora, silicija, fosfora, klor, fluora, sumpora i drugih, pa ih možemo klasificirati kao mješovite polimere, odnosno poluorganske polimere ovisno o udjelima elemenata u sastavu polimera. Sintetički anorganski polimeri ne sadrže ugljikov skelet, već se sastoje od makromolekula koje su građene od anorganskih elemenata s anorganskim bočnim ograncima. Od organskih polimera najzastupljeniji su oni građeni od monomernih jedinica koje sadrže nezasićene dvostruke veze poput diena, aldehida, ketona i vinilnih sustava. Osim njih, u strukturi monomera mogu biti i reaktivnije funkcijske skupine poput karboksilnih, amidnih, hidroksilnih, epoksidnih i druge.

Nomenklatura polimera je jednostavna te se zasniva na nekoliko principa. Najjednostavnije je imenovati polimere koji su građeni od jedne vrste monomernih jedinica. Njihova imena tvore se tako da se nazivu jedine monomerne jedinice dodaje prefiks poli, primjerice poli(vinil-klorid) naziv je polimera nastalog povezivanjem monomera vinil-klorida.³

§ 2. SINTETIČKI ORGANSKI POLIMERI

2.1. Podjela polimera

Polimere možemo podijeliti prema različitim kriterijima, a ovdje ćemo istaknuti podjele prema: porijeklu polimera, vrsti ponavljajućih jedinica, obliku makromolekula, dimenziji polimera, termomehaničkom ponašanju, uređenosti makromolekularne strukture i reakcijskom mehanizmu nastajanja polimera, procesu polimerizacije.³

1. Podjela prema porijeklu

a. *Prirodni polimeri (biopolimeri)*

Polimeri dobiveni procesom biopolimerizacije. Oni su gradivni dijelovi svih živih bića poput proteina, nukleinskih kiselina, polisaharida i sličnih. Najpoznatiji biopolimeri su: škrob, celuloza, svila, pamuk, kaučuk, kolagen i drugi.

b. *Umjetni polimeri (sintetički polimeri)*

Polimeri dobiveni procesom polimerizacije. Prema vrsti ponavljajućih jedinica dijelimo ih na homopolimere i kopolimere, a ovisno o mehanizmu kojim nastaju možemo ih podijeliti na stupnjevite i lančane polimere.

2. Podjela prema vrsti ponavljajućih jedinica

a. *Homopolimeri*

Polimeri građeni od identičnih monomernih jedinica. Najpoznatiji primjeri homopolimera su: poli(vinil-klorid), polipropilen, polietilen i brojni drugi.

b. *Kopolimeri*

Polimeri koji su građeni od jednog ili više monomera različitih masenih udjela. Najpoznatiji primjeri kopolimera je najlon.

3. Podjela prema obliku makromolekule

a. *Polimeri građeni od ravnolančanih makromolekula*

Sastoje se od dugih ravnih lanaca zbog kojih imaju velik stupanj simetrije, što im omogućuje bolje slaganje. Ponavljajuće jedinice nalaze se jedna pored druge te su vezane jednom sa svake strane.

b. Polimeri građeni od razgranatih makromolekula

Sastoje se od duljih ravnih lanaca na koje su vezani kraći lanci. Duljina bočnih lanaca ovisi o svakom zasebnom polimeru. Primjer razgranatog polimera je polietilen niske gustoće (LDPE) koji se sastoji od monomera etilena.

c. Polimeri građeni od poprečno vezanih (ljestvičastih) makromolekula

Sastoje se od ravnih lanaca koji su povezani kovalentnim vezama sa susjednim lancem. Primjer poprečno vezanog odnosno ljestvičastog polimera je ladder-poli(3,6-dihidroksi-2,5-diklor-1,4-benzokinon) koji se sastoji od monomera 3,6-dihidroksi-2,5-diklor-1,4-benzokinona.

4. Podjela prema dimenziji polimera

a. Jednodimenzijski polimeri

Sastoje se od kovalentno vezanih monomera uzduž osi molekule. Ti polimeri su relativno kruti jer su uz kovalentne veze prisutne i jake međumolekulske sile.

b. Dvodimenzijski polimeri

Sastoje se od dvodimenzijskih slojeva koji se slažu jedan na drugoga. Debljina jednog sloja jednak je debljini molekule monomera. Primjeri dvodimenzijskih polimera su grafit i keratin.

c. Trodimenzijski polimeri

Nastaju povezivanjem ravnolančanih makromolekula kovalentnim vezama. Potrebne su dvije ili više funkcijskih skupina kako bi došlo do povezivanja. Najbolji primjer trodimenzijske strukture polimera je umrežena trodimenzijska struktura koja nastaje procesom vulkanizacije. Vulkanizacija je proces umrežavanja polimernih lanaca koji se događa zagrijavanjem prirodne ili sintetičke gume u prisutnosti sumpora pri čemu se lanci povezuju kovalentnim disulfidnim vezama.

5. Podjela prema termomehaničkom ponašanju

a. Plastomeri (termoplasti)

Polimeri koji spadaju u vrstu poliplasta. Poliplasti ili plastične mase poznati su pod nazivom plastika te su često korišteni za konstrukcijske materijale. Oni se mogu oblikovati na određenoj temperaturi, a prilikom hlađenja dobivaju na čvrstoći. Taj proces je reverzibilan sve dok ne dođe do termičke razgradnje.

b. *Duromeri*

Polimeri koji spadaju u vrstu poliplasta. Mogu podnijeti visoke temperature bez da dođe do omekšavanja.

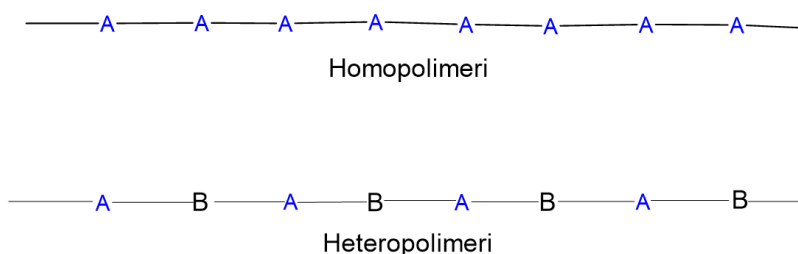
c. *Elastomeri*

Vrlo su rastezljivi i savitljivi, a nakon prestanka djelovanja sile vraćaju se u prvobitan oblik.

2.2. Sinteza sintetičkih organskih polimera

Sintetički organski polimeri dobivaju se reakcijom polimerizacije organskih spojeva. Postoje dvije vrste polimerizacije, adicijska polimerizacija i kondenzacijska polimerizacija. Razlika između njih je u mehanizmu reakcije i u molekulskoj masi monomera koji su korišteni u procesu polimerizacije. Polimeri dobiveni adicijskom polimerizacijom sastoje od monomera adiranih jednih na druge pri čemu je molekulska masa dobivenog polimera jednaka molekulskoj masi monomera pomnoženog s brojem monomera. Reaktivni međuprodukti pri adicijskoj polimerizaciji mogu biti radikali, kationi ili anioni, pa razlikujemo nekoliko mehanizama adicijske polimerizacije.

Polimeri dobiveni kondenzacijskim putem tijekom reakcije gube jedan ili više atoma pri čemu najčešće nastaju esteri ili amidi uz gubitak vode. Zbog gubitaka atoma dolazi do promjene molekulske mase monomera što uzrokuje promjenu molekulske mase koja je onda različita od molekulske mase jednog monomera pomnožene s brojem monomera. Razlika između adicijskih i kondenzacijskih polimera je u samom izgledu molekule. Adicijski polimeri su homopolimeri simboličkog zapisa $-(AAA)-$, dok su kondenzacijski polimeri kopolimeri koje simbolički možemo zapisati kao $-(ABAB)-$ (slika 2).

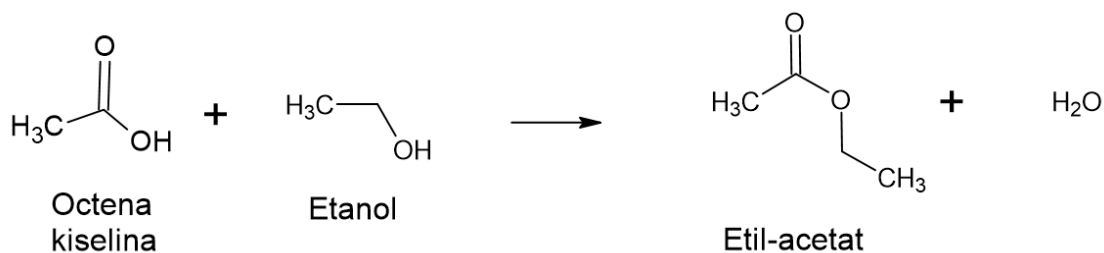


Slika 2. Simbolični zapis homopolimera i heteropolimera

Iako su adicijski i kondenzacijski polimeri valjani način klasifikacije, neki sintetički organski polimeri mogu imati svojstva i jednih i drugih, što uvelike komplicira klasifikaciju istih. Sigurniji i lakši način klasifikacije polimera je preko mehanizma kojim nastaju, pa ih dijelimo na polimere nastale stupnjevitim reakcijama i linearne polimere nastale lančanim reakcijama.⁴

2.2.1. Stupnjevite reakcije

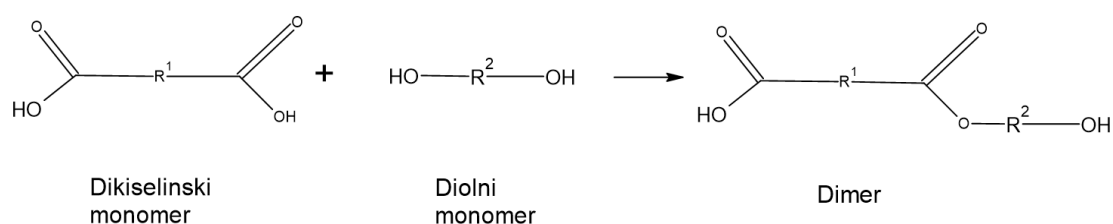
Stupnjevite reakcije usko su povezane s kondenzacijskim reakcijama. Kondenzacijska reakcija je reakcija između dviju molekula koje se povezuju kovalentnom vezom, uz prisutnost katalizatora, pri čemu dolazi do izdvajanja manje molekule poput vode ili ugljikovog dioksida. Jedna od najpoznatijih kondenzacijskih reakcija je reakcija esterifikacije. Reakcije esterifikacije događa se između alkohola i kiseline pri čemu nastaje ester uz izbacivanje vode. Reakcija esterifikacije na primjeru nastajanja etil-acetata prikazana je na slici 3.



Slika 3. Primjer reakcije esterifikacije

2.2.1.1. Kondenzacijske reakcije

Za kondenzacijske reakcije bitno je da monomeri mogu reagirati s obje strane. Ukoliko bi imali monomere koji bi imali funkcijsku skupinu samo s jedne strane, nakon reakcije ne bi došlo do nastanka polimera. Broj reakcijskih mjesta nazivamo funkcionalnošću. Funkcionalnost monomera uvjetuje kakvog izgleda će biti nastali polimer. Ukoliko želimo da produkt bude ravnolančani polimer, u sintezi će se koristiti bifunkcijski monomer. Primjer reakcije bifunkcijskih monomera je sinteza poliestera odnosno poliesterifikacija iz dialkohola i dikarboksilne kiseline (slika 4).



Slika 4. Primjer reakcije bifunkcijskih polimera

Prilikom reakcije troše se reaktanti i kako nastaje sve više produkta, tako nastali produkti reagiraju jedni s drugima kako bi na kraju reakcije nastao finalni produkt poliester. Problem ovih reakcija je u omjeru količina reaktanata. Ukoliko imamo više dialkohola u reakcijskoj smjesi, dialkohol će više reagirati od nastalog estera tako što će reagirati s drugom, neizreagiranom stranom dikiseline. Na taj će se način zaustaviti daljnja reakcija zato što nastali produkt alkohol-kiselina-alkohol ne može reagirati s drugim alkohol-kiselina-alkohol produktom što će uvelike utjecati na količinu nastalog poliester. Prilikom kondenzacije dialkohola i dikiselina kao monomera uz željeni produkt poliester nastaje i voda. Ukoliko bi u reakcijskoj smjesi imali velike količine vode, ona bi mogla negativno djelovati tako da uspori ili zaustavi reakciju. Da bi se proces polimerifikacije osigurao i ubrzao, dobivena voda kao produkt uklanja se tijekom procesa, što je u skladu s Le Chatelierovim načelom. Polimeri nastali kondenzacijskim reakcijama većinski su linearni polimeri poput poliester, poliamida i poliuretana.⁴

U stupnjevitim reakcijama može doći do nastajanja polimera u obliku prstena umjesto linearnog polimera. Ukoliko imamo polimer koji na jednom kraju ima hidroksilnu skupinu, a na drugom karboksilnu skupinu, može doći do stvaranja cikličkog prstena, laktona. Do stvaranja laktona neće doći kod svih monomera koji imaju hidroksilnu i karboksilnu funkcijsku skupinu. Laktonizacija je osobito povoljna kod peteročlanih, šesteročlanih i sedmeročlanih monomera zbog veličine veznog kuta između atoma u cikličkoj strukturi monomera, odnosno prstenske napetosti, što stabilizira stvaranje laktona.

Prilikom polimerifikacije trebaju se koristiti određeni omjeri reaktanata da bi polimerifikacija bila uspješna. No, ponekad čak niti to nije dovoljno da bi nastao dovoljno velik polimer s velikim iskorištenjem reakcije. Zbog toga se koriste različiti principi dobivanja željenih polimera s visokim iskorištenjem reakcije, poput principa esterske

zamjene, principa dehidratiranja pomoću soli, principa polimerizacije pomoću otvaranja prstena. Esterska zamjena ili alkoholiza je princip koji se najviše koristi prilikom stvaranja poliestera. To je reakcija između estera i alkohola u kojoj dolazi do zamjena alkoholnog dijela molekule estera s drugim alkoholom. Primjer takve reakcije je reakcija između metanola i triglicerida kojom nastaju glicerol i metilni esteri masnih kiselina.⁵ Zbog takve zamjene moguće je izolirati produkt te ga u novoj reakcijskoj smjesi ponovo polimerizirati prema početnim uvjetima. Umetnuti alkohol će se eliminirati, a na polimer će se adirati željeni alkohol.

Princip dehidratiranja pomoću soli bazira se na nastanku soli reaktanata u omjeru 1:1 koja će iskristalizirati te će se tako dobiti dio polimera. Primjer korištenja tog principa je u dobivanju najlona. Za dobivanje najlona koriste se monomeri heksametilendiamina i heksanske dikiseline (adipinska kiselina). Oni reagiraju te nastane kristal n $[^+H_3N(CH_2)_6NH_3^+ \cdot ^-OOC(CH_2)_4COO^-]$ koji onda daljnjim grijanjem pri temperaturi od 550 K i pri visokom tlaku daje najlon 6,6 punog imena poli(heksametilenadipamid) i strukture $[-HN-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO-]_n$.

Princip međupovršinske kondenzacije koristi se samo kada drugačiji tipovi kondenzacije nisu mogući. Ona se provodi tako da se jedan od monomera otopi u vodenoj fazi, dok se drugi monomer otopi u organskom otapalu koje se ne miješa s vodom. Reakcija između dva monomera događat će se na granici dviju faza. Ovim načinom dolazi do nastajanja polimera velikih molekulskih masa jer su nepoželjne reakcije uvelike smanjene uz veliku brzinu reakcije.⁶

Ravnolančani polimeri dobivaju se korištenjem bifunkcijskih monomera, a ako se koriste tri-, tetra- i slični monomeri u reakciji polimerizacije mogu nastati razgranati polimeri. Ukoliko bi imali triol u reakciji s dikiselinom ili trikiselinom, dobili bi kraće ali jako razgranate lance. Polimeri dobiveni takvim razgranatim lancima mogu dalje tvoriti trodimenzijske strukture, a finalni polimer će imati znatno drugačija svojstva od ravnolančanih polimera. Čvrstoća i tvrdoća neka su od svojstava koja se mijenjaju zbog razgranate strukture i dio industrije polimera bavi se dobivanjem upravo razgranatih polimera. Dobivanje trodimenzijske strukture može biti problem ukoliko dođe do krivih sparivanja bočnih ogranka monomera. Statistički gledano, ne sudjeluju svi bočni ogranci u željenim reakcijama, već zna doći do reakcija između ogranka tako da se zatvore u prsten ili da se pogrešno spare i tako spriječe daljnju polimerizaciju.

2.2.2. Lančane reakcije

Lančanim reakcijama adicije monomera koji u strukturi sadrže nezasićenu C=C vezu nastaju adicijski polimeri. Reaktivni kraj na rastućem lancu polimera napada dvostruku vezu sljedećeg monomera. Lančane reakcije bitno su drugačije od stupnjevitih reakcija. U lančanim reakcijama imamo tri stupnja reakcije: započinjanje (inicijaciju) reakcije, napredovanje (propagaciju) reakcije i završavanje (terminaciju) reakcije. Aktivni centar reakcije je dvostruka veza koja je podložna napadu bilo radikala bilo iona, ovisno kojim se mehanizmom reakcija odvija.. Neki od najpoznatijih monomera koji se koriste u adicijskim reakcijama polimerizacije prikazani su u tablici 1.

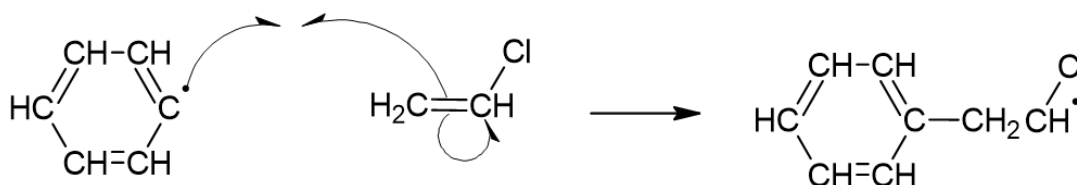
Tablica 1: Neki od najpoznatijih polimera dobivenih adicijskim reakcijama ⁷

Polimer	Uporaba polimera	Formula monomera	Opetovana konstitucijska jedinica
Polietilen	Boce, vreće, folije	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$
Polipropen	Plastika, olefinska vlakna	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \end{array}$	$\left[\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$
Polistiren	Plastika, izolacijska pjena	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\left[\text{CH}_2-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$
Poli(2-metilpropen)	Posebna guma	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\left[\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$
Poli(vinil-klorid)	Vinilna plastika, folije, cijevi za vodu	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \end{array}$	$\left[\text{CH}_2-\overset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$
Poli(akrilo-nitril)	Vlakna Orlon® Acrilan®	$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \end{array}$	$\left[\text{CH}_2-\overset{\text{CN}}{\text{CH}} \right]_n$
Poli(metil- α -metakrilat)	Akrilna vlakna Plexiglas®, bojila Lucite®	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{OCH}_3 \end{array}$	$\left[\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}=\text{C}-\text{OCH}_3}{\text{C}}} \right]_n$
Poli(tetrafluoreten)	Premazi Teflon®, plastike PTFE	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	$\left[\overset{\text{F}}{\underset{\text{F}}{\text{C}}}-\overset{\text{F}}{\underset{\text{F}}{\text{C}}} \right]_n$

Lančane reakcije polimerizacije s obzirom na strukturu reakcijskih međuprodukata uključenih u njih dijelimo na radikalske i ionske polimerizacije, pri čemu se ionska polimerizacija dijeli na kationsku i anionsku polimerizaciju.

2.2.2.1. Radikalska polimerizacija

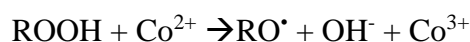
Radikalska polimerizacija uključuje reakcije vrlo reaktivnih slobodnih radikala, molekula koje sadrže nespareni elektron i označavaju se sa $R\cdot$. Oni napadaju dvostruku vezu koja će postati novo radikalsko aktivno mjesto na nastalom polimeru koje će dalje moći napasti sljedeću dvostruku vezu. Da bi reakcije mogle uopće započeti, početni monomer mora biti u stanju postati radikal i očuvati radikalska svojstva do napada na sljedeći monomer. Najčešći način pripreve radikala je pomoću termičkog raspada inicijatorske molekule poput peroksida ili azo-spojeva. Inicijatorske molekule koriste se kako bi došlo do stvaranja radikala u reakcijskoj smjesi. Primjer peroksidnog inicijatora je benzoil-peroksid koji se raspada na benzoiloksi-radikale koji se zatim mogu raspasti do fenilnih radikala i ugljikovog dioksida pri 100 °C. Mehanizam reakcije prijenosa radikala s inicijatora na monomer prikazan je na slici 5.



Slika 5. Shematski prikaz nukleofilnog napada radikala na monomer vinil-klorida

Ovakav način mora biti kontroliran jer je moguća nepoželjna reakcija između radikalskih međuprodukata koji mogu zaustaviti reakciju. Na primjeru benzoil-peroksida, međuprodukti raspada benzoiloksi-radikali mogu međusobno reagirati i ponovo će nastati reaktant benzoil-peroksid. Azo-spojevi se raspadaju na dušik i cijanougljikovodične radikale prilikom povišenja temperature i fotolizom. Nastajanje radikala fotolizom bolje se kontrolira zato što se provodi na nižoj temperaturi zbog čega se tok reakcije može lakše kontrolirati.⁴

Radikale možemo dobiti još pomoću redoks-reakcija. Takvi se radikali najčešće koriste kao inicijatorski radikali jer im je za nastajanje potrebna niska temperatura.



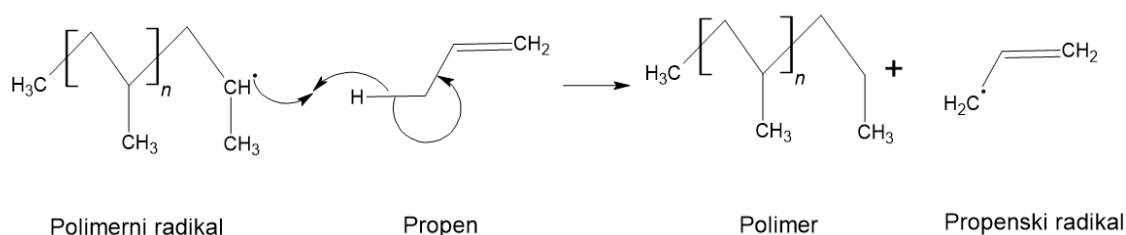
Ostali načini dobivanja radikala su korištenjem gama zraka i pomoću brzih elektrona.

2.2.2.2. *Prijenos lanca*

Prilikom radikalske polimerizacije molekulska masa polimera obično je manja od očekivane zato što rast lanca ovisi o prijenosu atoma s makroradikala na drugi monomer. Prijenos reaktivnosti s rastućeg lanca na monomer uz prijenos atoma s monomera na rastući lanac zove se prijenos lanca. Novonastali radikal može biti dovoljno reaktivan da započne niz reakcija u kojima nastaje dugačka makromolekula. Ukoliko novonastali radikal nije dovoljno reaktivan, dolazi do usporavanja reakcije te nastaju polimeri različitih molekulskih masa. Ukoliko je omjer molekulskih masa jako različit, reakcija se samoinhibira. Reakcije prijenosa lanca razvrstavaju se ovisno o vrsti molekula na koju se prenosi nespareni elektron s rastućeg lanca.

Prijenos na inicijator rijetko se događa jer je koncentracija inicijatora poput peroksida jako mala pa je mala vjerojatnost da dođe do prijenosa radikala na malu količinu izrazito reaktivnih molekula. Problem može biti ukoliko imamo veću količinu inicijatora jer oni mogu zaustaviti reakciju polimerizacije. Taj proces se naziva primarna radikalska terminacija.

Prijenos na monomer događa se kada se radikal s rastućeg lanca prenosi na monomer, pri čemu najčešće dođe do zamjene vodika. Prijenosom vodika radikalski dio rastućeg lanca ne može dalje reagirati dok gubitkom vodika monomer postaje novo radikalsko središte te može započeti novi proces polimerizacije. Ovisno o mjestu napada radikala, može doći do grananja rastućeg lanca. Ukoliko monomer ima α -metilnu skupinu, onda će način prijenosa radikala biti ograničen zato što se radikal može stabilizirati zbog α -metilne skupine na monomeru koji će postati radikal.⁸



Slika 6. Shematski prikaz prijenosa radikala na monomer

Ukoliko se radi prijenos radikala u nekom otapalu, ono može postati radikal. Uklanjanjem atoma vodika s otapala nastaju polimeri male molekulske mase što nije najpogodnije u proizvodnji. Zato se u proizvodnji polimera mehanizmom radikalne polimerizacije ili koriste inertna otapala ili se uopće ne koriste otapala radi manjeg zagađenja i ekonomičnosti proizvodnje.

Prijenos na polimer najpoželjniji je način prijenosa radikala. Radikal se s jednog polimera prenosi na drugi i onda daljnjim reakcijama nastaju dulji polimeri. Nastaju molekule s dugačkim bočnim ograncima što utječe na njihove svojstva poput tvrdoće i kompaktnosti. Ovakav tip prijenosa obično se događa kada je potrošena sva količina monomera. Polietilen ima mogućnost grananja, ukoliko radikal na jednom kraju polietilena uzme vodik s metilne skupine. To svojstvo je bitno zato što zbog njega može nastati razgranati polietilen manje gustoće (LDPE) koji ima manju čvrstoću od polietilena visoke gustoće (HDPE).

Neke reakcije polimerizacije su egzotermne što uzrokuje povećani nastanak produkata koji onda uzrokuje povišenje temperature i zbog povišenja temperature brže dođe do raspada inicijatora pa nastaje nova količina radikala. To je svojstvo samoubrzanja odnosno autokatalize. Omjer koncentracije polimera koja je potrebna da dođe do autokatalize ovisi od monomera od monomera.⁴

Zaustavljanje reakcije događa se kada dva radikala reagiraju jedan s drugim i tako se oba radikala spare i zaustavi reakcija. To je princip zaustavljanja kombinacijom. Radikalnim polimerima rast se može zaustaviti tako da se vodikov atom s jednog lanca prenese na drugi odnosno da dođe do disproporcioniranja pri čemu nastane dugačak polimerni lanac. Polimeri dobiveni kombinacijom zaustavljanja imaju inicijatorske dijelove na oba kraja dok polimeri nastali terminacijom u obliku disproporcioniranja imaju inicijatorski dio na samo jednom kraju.

2.2.2.3. Ionska polimerizacija

Ionska polimerizacija može biti kationska i anionska, a razlika je u naboju reaktivnog međuprodukta. Kationske polimerizacije započinju nastajanjem karbokationskog monomera, a anionske polimerizacije karbanionskog monomera. Kod njih mehanizam reakcije ne ovisi samo o strukturi monomera, već i o otapalu i inicijatoru koji se koristi za početak reakcije. Reakcije su brže od reakcija putem slobodnih radikala te su moguće pri nižim temperaturama ali uz veću šansu pogreške i veću količinu nusprodukata. Zbog toga se reakcija treba pratiti pažljivije i uz veću kontrolu. Određeni polimeri ne mogu se dobiti pomoću radikalske polimerizacije, i zato se za neke reakcije treba koristiti ionska polimerizacija. U slučaju radikalske polimerizacije, zbog izrazito reaktivnih radikala, na stereoselektivnost reakcije ne može se lako utjecati. Za razliku od radikalske polimerizacije, ionske reakcije polimerizacije puno su više stereoselektivne zbog protuiona, a ovisno o korištenom otapalu, stereoselektivnost reakcije možemo poboljšati. Ukoliko bi koristili nepolarna otapala, reakcija bi bila stereoselektivnija jer bi kationi i anioni međudjelovali, dok su korištenjem polarnih otapala naboji lokalizirani i razdvojeni i onda reakcije ide brže.

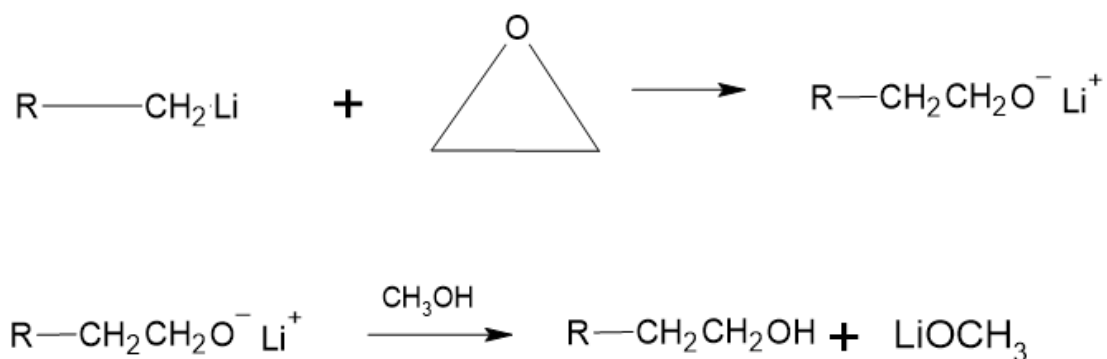
2.2.2.3.1. Anionska polimerizacija

Za anionsku polimerizaciju potrebni su karbanioni koji će reagirati s dvostrukom vezom sljedećeg monomera te će nastati novi stabilni karbanion. Ukoliko imamo karbanione koji mogu uzeti proton s otapala, to će negativno utjecati na uspješnost polimerizacije. Zbog toga koristimo dovoljno bazične karbanione koji mogu reagirati s drugim monomerima i koji su dovoljno stabilni u otopini, ali ne prebazični kako ne bi reagirali s otapalom. Karbanioni koji mogu delokalizirati negativni naboj dobri su reaktanti jer su stabilniji zbog delokalizacije, dok se monomeri koji na sebi imaju neku reaktivnu skupinu koju karbanion može napasti ne mogu koristiti jer bi došlo do nepoželjnih reakcija. Anionska polimerizacija je oko $10^4 - 10^7$ brža od radikalske polimerizacije pri istoj temperaturi.⁴

Polimerizacija započinje dodatkom elektron-donora u otopinu monomera. Uspješnost nastajanja karbaniona ovisi o strukturi monomera, pa će tako karbanion lakše nastati ukoliko imamo elektron-odvlačeće skupine vezane na dvostruku ugljik-ugljik vezu. Kao primjer utjecaja elektron-odvlačećih skupina usporedit će se akrilonitril i viniliden-cijanid. Akrilonitril, spoj molekulske formule C_3H_3N , ima vezanu jednu cijanidnu skupinu koja privlači elektrone dok viniliden-cijanid (2-metilidenpropandinitril), spoj molekulske formule

$C_4H_2N_2$, ima dvije cijanidne skupine koje privlače elektrone čime je dvostruka veza ugljik-ugljik osiromašenija od dvostruke veze ugljik-ugljik u akrilonitrilu. Polimerizacija se događa mehanizmom nukleofilne adicije najčešće na dvostruku vezu monomera. Do nukleofilne adicije dolazi kada na monomeru dobijemo negativan naboj, to najčešće dobivamo pomoću različitih organometalnih spojeva (organomagnezijevi i organolitijevi spojevi), metalnih alkoksida i metalnih amida ($LiNH_2$, $NaNH_2$).

Zaustavljanje reakcije anionske polimerizacije uključuje ubacivanje nekog spoja kako bi prestalo dolaziti do nukleofilnih adicija. Jedan od češćih spojeva koji se ubacuju u reakcijsku smjesu je CO_2 i pomoću njega dobivamo karboksilne završetke na polimerima. Hidroksilne skupine na kraju polimera možemo dobiti tako da u reakcijsku smjesu ubacimo etilen-oksidi (oksiran).

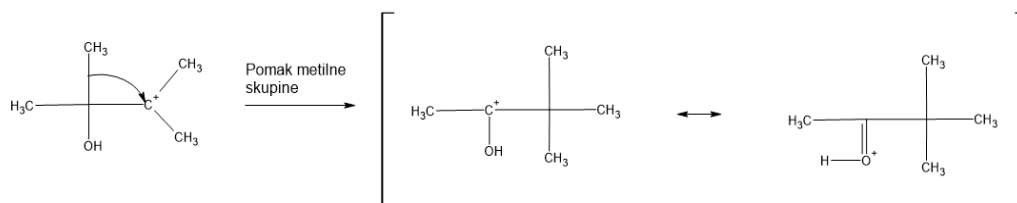


Slika 8. Zaustavljanje rasta lanca dodatkom oksirana

2.2.2.3.2. Kationska polimerizacija

Karbokation je vrsta planarne strukture koja sadrži pozitivno nabijen, sp^2 hibridiziran ugljikov atom elektrofilnog karaktera. Karbokatione djelamo na primarne, sekundarne i tercijarne, a to ovisi o tome koliko je supstituenata vezano na karbokation. Ukoliko su vezana tri supstituenta imamo tercijarni karbokation, primjerice *t*-butilni kation $(CH_3)_3C^+$, sekundarni karbokation ima dva supstituenta, dok primarni karbokationi na sebi imaju dva vodika (primjerice benzilni kation, $C_6H_5CH_2^+$). Metilni karbokation jedini je karbokation koji na sebi ima vezana tri vodikova atoma te se često razmatra zasebno, a ne kao primarni karbokation. Stabilnost karbokationa ovisi o broju supstituenata na njemu. Što karbokation ima više supstituenata to

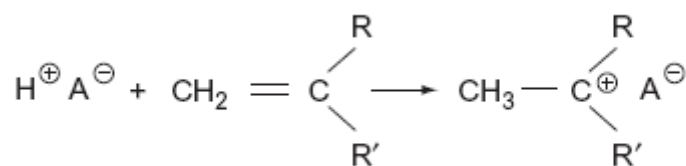
je stabilniji i zbog toga su najstabilniji tercijarni karbokationi, a primarni karbokationi su najnestabilniji. Karbokationi se mogu pregraditi kako bi nastao stabilniji karbokation. Pregradnja se događa premještanjem vodika ili manje ugljikovodične skupine.



Slika 9. Shematski prikaz mehanizma reakcije pomaka metilne skupine radi stabilizacije karbokationa

Na reaktivnost karbokationa utječe i njegova okolina. Ukoliko je u blizini karbokationskog središta više elektron-odvlačećih skupina, to će karbokation biti stabiliziraniji, a reakcija će biti brža. Ukoliko primjerice na stirenu imamo neki halogeni element kojeg zamijenimo vodikom, reakcija će ići sporije. Problem u kationskoj polimerizaciji mogu predstavljati vinilni polimeri.⁹ Ukoliko oni imaju neki supstituent koji je nukleofilniji od dvostruke veze, onda će reakcija ići preko tog supstituenta, a ne preko dvostruke veze, pa će nastati drugi polimer ili polimer neće uopće nastati kationskom polimerizacijom. Dobri monomeri za kationsku polimerizaciju su ciklički eteri, ciklički acetati, vinilni eteri i drugi spojevi s dvostrukom vezom i elektron-odvlačećim skupinama. Kationska polimerizacija odstupa od polimerizacije pomoću prijenosa skupine zato što su otopine u kojima nastaju karbokationi kompleksne, polimerizacije su puno brže od anionskih polimerizacije zbog polarnosti otopine u kojoj nastaju, dolazi do izomerizacije prilikom polimerizacije i ne nastaje polimer koji je sličan monomernoj jedinici.

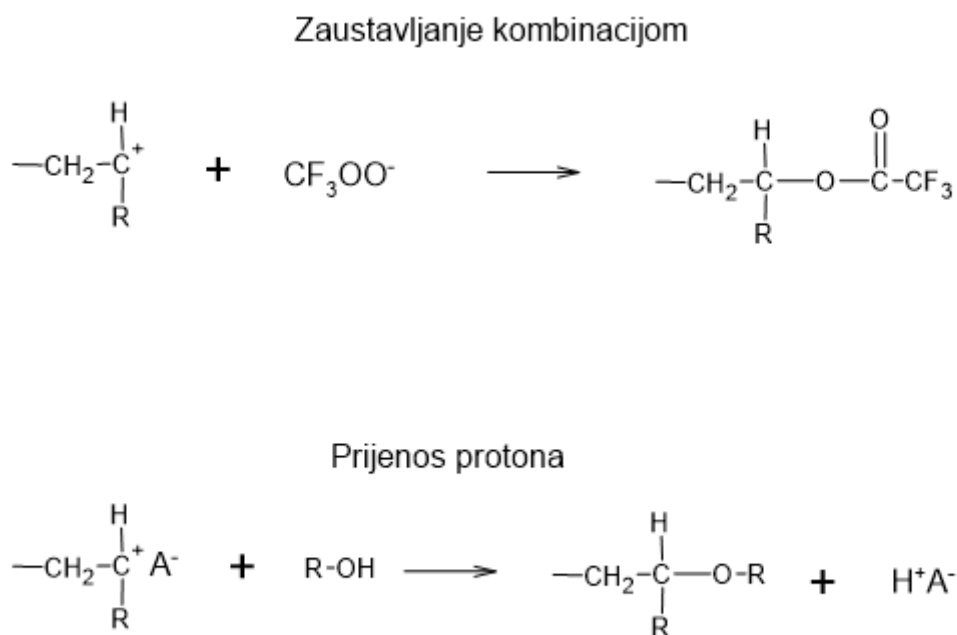
Da bi dobili karbokation te započeli reakciju polimerizacije, monomer treba biti podvrgnut napadu kationa na dvostruku vezu. Kao inicijator reakcije možemo koristiti proton kako najjednostavniji inicijator ili različite kompleksne spojeve. Ukoliko u smjesu monomera dodamo neku Bronstedovu kiselinu, doći će do nastanka karbokationa.

Slika 10. Shematski prikaz nastanka karbokationa pomoću Bronstedove kiseline⁹

Problem kod Bronstedovih kiseline može biti u njihovoj nukleofilnosti. Ukoliko bi imali jake nukleofilne kiseline, one bi mogle reagirati s karbokationom i odmah zaustaviti reakciju. Da bi se takve reakcije spriječile, koriste se manje nukleofilne Bronstedove kiseline poput H_2SO_4 , H_3PO_4 i drugih sličnih. Karbokatione možemo dobiti još pomoću Lewisovih kiselina. Po definiciji, Lewisove kiseline su spojevi koji mogu primiti elektronski par. To su najčešće halogenidi prijelaznih metala i slabih metala. Neke od najpoznatijih Lewisovih kiselina su BF_3 , AlCl_3 , SbCl_5 . Uz Lewisove kiseline trebamo dodati i kokatalizatore. Tako primjerice pomoću, SnCl_4 ne možemo dobiti proton koji će se vezati na dvostruku vezu monomera te kao kokatalizator dodajemo vodu. Koncentracija kokatalizatora mora biti kontrolirana jer bi određena vrsta kokatalizatora mogla reagirati umjesto monomera. Kokatalizator mora biti bazičniji od monomera, u suprotnom bi Lewisova kiselina reagirala s monomerom koji bi onda napao kokatalizator. Kao kokatalizatore možemo koristiti još i alkil-halogenide u smjesi alkil-aluminij-halogenida kao Lewisove kiseline. Tijek reakcije ovisi o količini monomera u formi slobodnih iona i solvatiziranih ionskih parova. Ovisno imamo li polarna otapala u kojima imamo solvatizirane ione ili nepolarna otapala u kojima imamo slobodne ione, monomeri će reagirati različitim brzinama i različitim mehanizmima. Isto kao i u anionskoj polimerizaciji, ako imamo polarna otapala imamo veću brzinu reakcije.⁹

Do zaustavljanja reakcije dolazi kada dođe do prestanka stvaranja karbokationa u makromolekuli. Do toga može doći pomoću zagađenja, prijenosom protona na drugi monomer, prijenosom hidridnog iona s monomera na polimerni lanac i prijenosom protona na protuion. Zaustavljanje reakcije zagađenjem može se dogoditi ako nam u smjesu uđe CO_2 koji će reagirati s karbokationom. Ukoliko u otopini imamo veoma nukleofilan protuion, on može napasti karbokation te će tako doći do uranjene terminacije. Takva vrsta terminacije naziva se terminacija kombinacijom. Prijenos protona na drugi monomer najčešći je način zaustavljanja reakcije polimerizacije. Ukoliko se vodik na β -položaju kao proton eliminira s karbokationa te preseli na novu dvostruku vezu na novom monomeru, reakcije na prvobitnom polimeru

prestaju dok će reakcije na monomeru ponovo započeti. Prilikom prijenosa hidridnog iona s monomera na polimerni lanac, na monomeru nastaje karbokation, dok se na polimernom lancu terminira pozitivan naboj na karbokationu i reakcija na njemu završava. Prijenos protona na protuion je spontana reakcija koja rezultira nastankom dvostruke veze na polimernom lancu. Na tu dvostruku vezu ponovo može doći do napada karbokationa, pa se ne klasificira kao konačno zaustavljanje reakcije.



Slika 11. Zaustavljanje karbokationa prijenosom protona na protuion

2.3. Svojstva polimera

Polimeri kao i sve druge tvari imaju svoja svojstva koja ovise o sastavu polimera. Njihova svojstva dijelimo na mehanička i nemehanička svojstva. Pod mehanička svojstva spadaju elastičnost, žilavost, tvrdoća i čvrstoća polimera, a ta svojstva ispituje različitim mehaničkim sprežanjem. Nemehanička svojstva poput gustoće, toplinske i električne vodljivosti te reaktivnosti s bazama, kiselinama, oksidansima i reducensima teže je odrediti, ali je njihovo poznavanje neophodno za uporabu polimera.

Mehanička svojstva polimera govore kako se određeni polimer ponaša pod utjecajem sile. Iako su polimeri elastična tijela, raznim dodatcima u strukturi možemo promijeniti elastičnost tako da ih učvrstimo. Ovisno koji dodatak, koju količinu dodatka i kako će dodatak

biti kompatibilan sa strukturom polimera možemo manje ili više promijeniti čvrstoću polimera. Polimer se može deformirati upotrebom sile, a te deformacije dijelimo na plastičnu, elastičnu i viskoelastičnu deformaciju. Plastična deformacija trajna je vrsta deformacije koja nastane kada dođe do ireverzibilnog premještaja jedne molekule u strukturi polimera te se polimer ne može vratiti u prvobitno stanje te uveliko gubi na svojim svojstvima. Elastična deformacija je kratkotrajna vrsta deformacije koja traje onoliko koliko traje sila koja djeluje na polimer. Nakon prestanka djelovanja sile polimer, odnosno svi njegovi atomi, vraćaju se u prvobitno stanje za što koriste unutarnju energiju koju su dobili prilikom djelovanja sile. Viskoelastična deformacija je kombinacija elastične deformacije i plastične deformacije. Ona je specifična za viskoelastična tijela poput elastomera. ²

Žilavost je sposobnost materijala da se deformira kako bi se spriječio kruti lom. Žilavost se mjeri pomoću energije udarnog radnog loma koja ovisi o brzini i kutu udara ili reza. Prilikom udarca ili reza dolazi do žilavog ili krhkog loma. Žilavi lom nastaje pri malim brzinama i tada dolazi do snažne plastične deformacije, a pri većim brzinama dolazi do krhkog loma kod kojega nema plastične deformacije već se pukotina u uzorku polimera proširuje duž kristalne ravnine. Osim brzine i kuta, žilavost ovisi još o temperaturi, kemijskom sastavu i utjecaju mikrostrukture.

Tvrdoća je svojstvo materijala da se odupire prodiranju drugog tijela u njegovu strukturu. Tvrdoća se procjenjuje pomoću Mohsove skale tvrdoće. Na vrhu Mohsove skale je najtvrdi materijal dijament s vrijednošću 10, a na dnu je najmekši materijal s vrijednošću 0. Materijali s većom tvrdoćom otporniji su na trošenje. Čvrstoća se definira kao maksimalno naprezanje koje vlakno može podnijeti. Nakon prekoračenja sile dolazi do pucanja kristala tako da se kristali odvoje jedan od drugoga ili da dođe do smicanja kristala u kliznim ravninama. Razlikujemo vlačnu i tlačnu čvrstoću. Vlačna čvrstoća govori o otpornosti na naprezanje te je omjer maksimalne sile na površini materijala, dok je tlačna čvrstoća zapravo suprotna vrijednost vlačne čvrstoće.

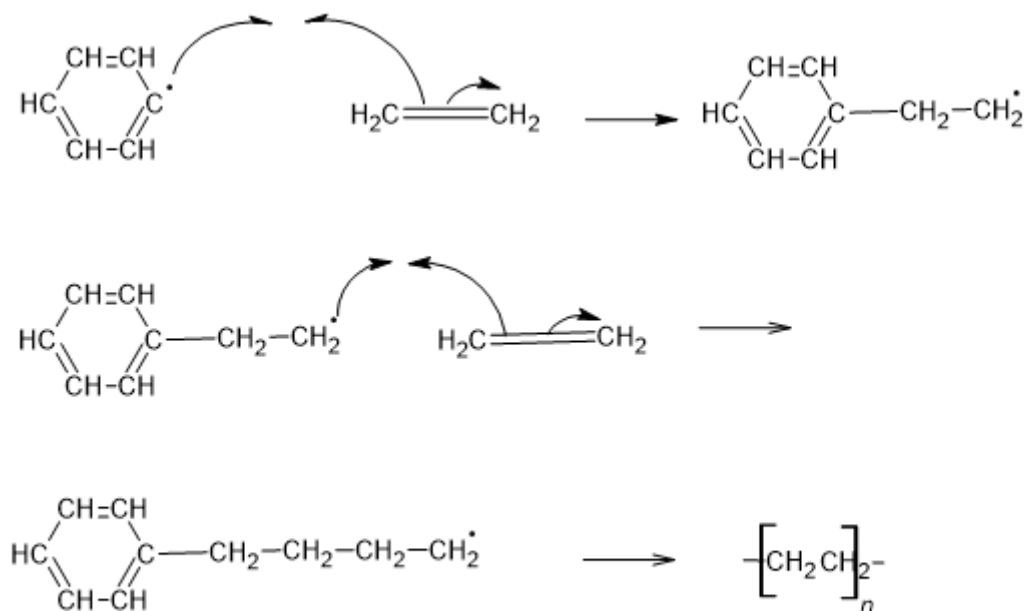
2.4. Često korišteni polimeri i njihova sinteza

U današnje vrijeme, polimeri su svuda oko nas. Koriste se gotovo u svemu, od ambalaže za vodu ili hranu, pa sve do materijala u građevinarstvu. Proizvodnja polimera relativno je jeftina, a uz određene dodatke koji se dodaju u reakcijsku smjesu prilikom procesa polimerizacije možemo utjecati na njihova svojstva. Najčešće korišteni polimeru su: polietilen

visoke gustoće (HDPE) i niske gustoće (LDPE), polipropilen (PP), poli(vinil-klorid) (PVC), polistiren (PS), najlon, politetrafluoretilen (PTFE), akrilonitril-butadien-stiren polimer (ABS), Poli(etilen-tereftalat) (PET).

2.4.1. Polietilen, PE

Nastaje polimerizacijom etilenskih monomera i općenita formula mu je $(C_2H_4)_n$. Prvi puta je slučajno sintetiziran 1898. godine u Njemačkoj od strane kemičara Hans von Pecmanna dok je istraživao svojstva diazometana. Njegova prva prava sinteza bila je 1933. godine u Engleskoj i odvijala se mehanizmom radikalske polimerizacije. Inicijator koji se je koristio u njegovoj polimerizaciji bio je fenilni radikal koji je napao dvostruku vezu u monomeru etilena.



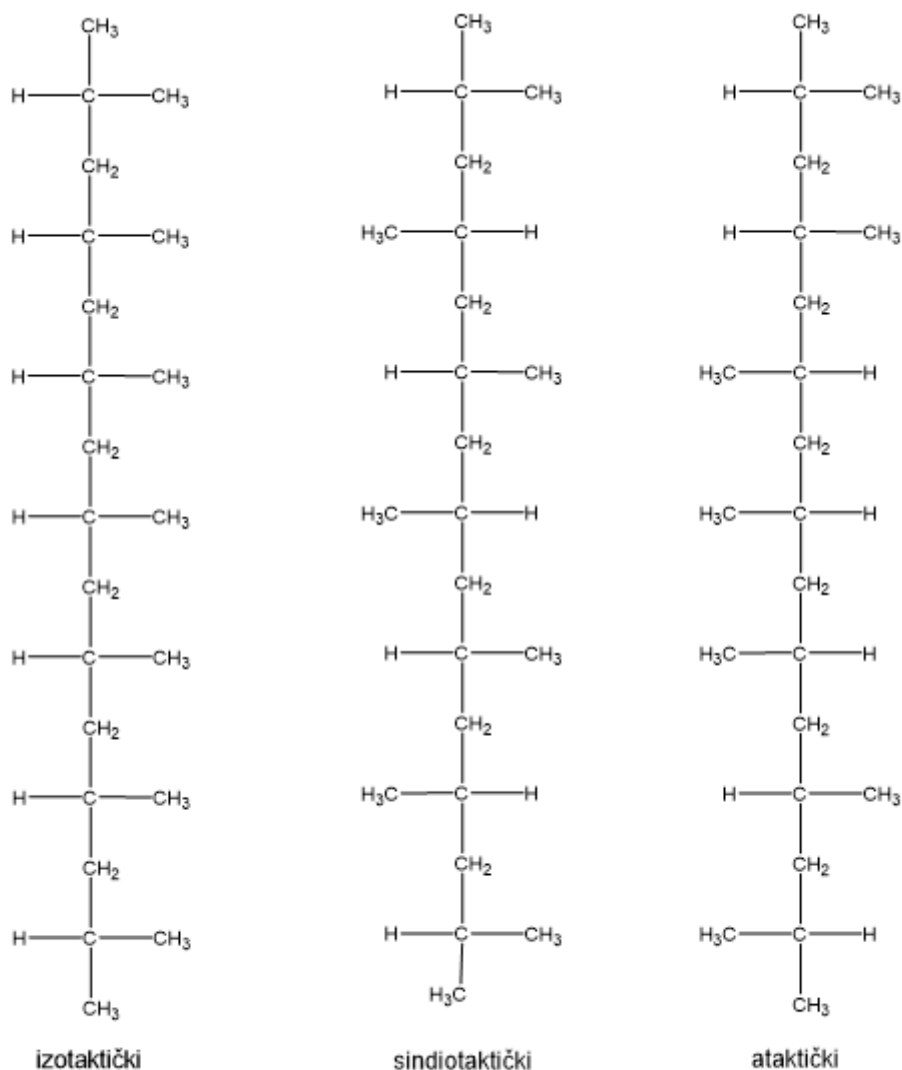
Slika 12. Shematski prikaz mehanizma radikalske polimerizacije etilena

Problem radikalske polimerizacije bio je u prijenosu lanca. Prilikom prijenosa vodika s jednog lanca polimera na drugi može nastati radikalsko mjesto usred polimernog lanca. To radikalsko mjesto može napasti novi monomer etilena pri čemu će doći do grananja polimernog lanca. Tako sintetiziran polimerni lanac zove se polietilen niske gustoće (engl. *low-density polyethylene*, LDPE). Zbog razgranate strukture LDPE ima sniženu čvrstoću ali

povećanu duktilost. Duktilnost je svojstvo materijala da podnosi plastičnu deformaciju bez da dođe do loma materijala. Najveći problem polimerizacije kojom nastaje polietilen niske gustoće je u jako malom iskorištenju od svega 20 %, a ostali problemi su nekontroliranost reakcije te visoka temperatura zbog egzotermne reakcije. Sinteza polietilena 1950-tih godina počela se provoditi na novi način pomoću Ziegler – Natta katalizatora. Ziegler – Natta katalizator je organometalni koordinacijski katalizator koji služi za stereospecifične reakcije alkena, diena i vinilnih monomera.⁹ Pomoću njih mogu nastati polimeri određene prostorne građe i posebnih svojstava. Uz pomoć koordinacijskog katalizatora dobiven je polietilenski lanac visoke gustoće HDPE (engl. *high-density polyethylene*). Etilenski monomeri ubacuju se između rastućeg lanca i inicijatora i takvu polimerizaciju nazivamo koordinacijska polimerizacija. Osim te dvije vrste standardnih polietilena možemo dobiti i polietilen srednje gustoće uz polietilene visoke učinkovitosti te specijalne funkcijske polietilene. Standardni polietileni koriste se kao vrećice, folije za pakiranje i ambalaža. Polietilen visoke učinkovitosti koriste se za izradu vrećica za zamrzavanje hrane, filmova za plastifikaciju, rezervoara za naftu i cijevi za podno grijanje. Specijalni i funkcijski polimeri koriste se kao vrlo snažna lijepila.¹⁰

2.4.2. Polipropilen, PP

Polipropilen je termoplastični polimer sličan polietilenu. Isto kao i polietilen, otkriven je slučajno 1951. godine kada su kemičari Robert Banks i J. Paul Hogan pokušali dobiti benzin iz propilena. Polipropilen je strukturno sličan polietilenu, razlika je u njegovoj monomernoj jedinici koja sadrži dodatnu metilnu skupinu. Slično polietilenu, radikalskom polimerizacijom dobiva se polipropilen uz nisko iskorištenje, zbog čega se za pripremu koriste Ziegler – Natta katalizatori. Mehanizmom radikalske polimerizacije molekule propilena mogu se povezati na više mjesta te nastaju polimeri različitih struktura. Takvi polimeri se nazivaju izotaktički (iPP), ataktički (aPP) i sindiotaktički (sPP).



Slika 13. Primjer izotaktičkog, ataktičkog i sindiotaktičkog polipropilena

Ataktički polimeri imaju u strukturi nasumično raspoređene skupine, a sindiotaktički polimeri imaju skupine izmjenično i pravilno raspoređene s obje strane glavnog lanca polimera. Izotaktički i sindiotaktički polimeri mogu se lijepo pakirati zbog njihove pravilnosti i oni zbog toga mogu tvoriti kristale i vlakna, dok ataktički ne mogu. Pakiranje uvelike utječe na fizikalna svojstva polimera. Primjerice, ukoliko bi nastao ataktički polipropilen (iPP) on bi imao malu čvrstoću i bio bi ljepljiv.¹¹

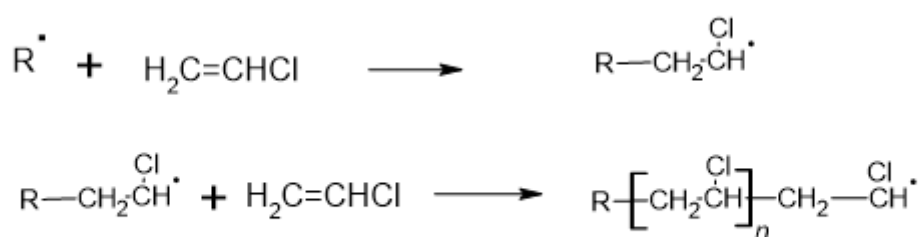
Primjenom Ziegler – Natta katalizatora može se dobiti izotaktički polimer koji ima uređenu strukturu i koji može tvoriti kristale, te imati veću čvrstoću od ataktičkog polimera. Utjecaj razlike u jednoj metilnoj skupini najbolje se vidi u temperaturi tališta polietilena i

polipropilena. Polietilen ima talište na temperaturi od 115 °C, a izotaktički polipropilen na temperaturi do 171 °C. Zato se u današnje vrijeme više ne rade plastične posude od polietilena jer bi se one pri visokoj temperaturi u perilici suđa mogle deformirati, dok kod izotaktičkih polipropilenskih izomera ne dolazi do deformacije. Zbog toga je većina polipropilenskih polimera koje danas koristimo izotaktičke vrste. Polipropilen se koristi za iste svrhe kao i polietilen jer imaju relativno slična svojstva, ali se polipropilen zbog veće čvrstoće više koristi za proizvodnju namještaja te zbog veće inertnosti u proizvodnji ambalaže poput boca za deterdžente.¹²

2.4.3. Poli(vinil-klorid), PVC

Poli(vinil-klorid) je otkriven 1835. godine u Njemačkoj od strane francuskog kemičara i fizičara Henrija Victora Regnaulta. PVC se dobiva na četiri različita načina: suspenzijska polimerizacija, volumna polimerizacija, emulzijska polimerizacija i otopinska polimerizacija. Najčešći način pripreme PVC-a je suspenzijskom polimerizacijom, slijede emulzijska polimerizacija i volumna polimerizacija, dok se otopinska polimerizacija koristi za posebne polimere.

Poli(vinil-klorid) nastaje radikalskom polimerizacijom u kojoj se kao inicijator reakcije koristi dioktanoil-peroksid ili diacetil-peroksid. Dobiveni radikal napada dvostruku vezu vinil-klorida te ona sama postaje radikal koji je u mogućnosti dalje napasti sljedeći monomer vinil- klorida.

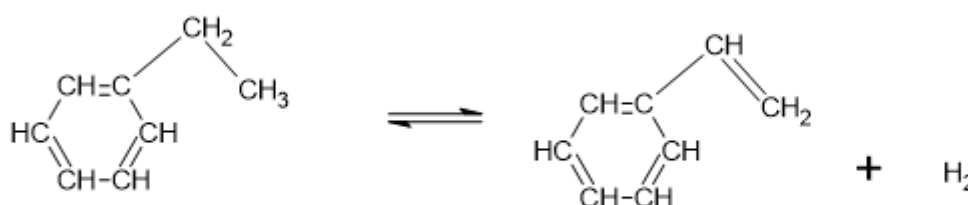


Slika 14. Shematski prikaz inicijacije monomernog radikala i napada monomernog radikala na monomer

Struktura PVC-a je ponavljajuća, što znači da je ista od početka pa sve do kraja što ukazuje da je homopolimer. Takva struktura poli(vinil-kloridu) osigurava visoku čvrstoću. Ukoliko bi u njegovu strukturu dodali omekšivač (eng. *plasticizer*), on bi oslabio dipolne interakcije u polimernom lancu što bi onda ujedno smanjilo i čvrstoću, a povećalo elastičnost poli(vinil-klorida). Omekšivači mogu biti različitih vrsta, a ovisno o vrsti i dodanoj količini utjecat će na čvrstoću, elastičnost i dugotrajnost poli(vinil-klorida).¹³ Poli(vinil-klorid) je lagan, dugotrajan, netoksičan i nezapaljiv zbog klorida u svojoj strukturi. Nestabilan je pri većim temperaturama, a kada je izložen svjetlosti dolazi do fotodegradacije u kojoj gubi molekule HCl (dehidroklorinacija). Ultraljubičasto zračenje, uz prisutnost kisika iz zraka, dovoljno je jako da cijepa veze u polimerima zbog čega dolazi do promjene boje, gubitka fizikalnih svojstava te smanjenja kemijske otpornosti.¹⁴ Poli(vinil-klorid) se koristi svuda. Veliku primjenu ima u građevini gdje se koristi za proizvodnju prozorskih okvira, linoleuma, odvodnih cijevi i drugih. Zbog njegovih izolacijskih svojstava jako je dobar za izolaciju električnih kablova. Koristi se kao ambalaža u obliku boca za pića te boca za lijekove. Može se koristiti u medicinske svrhe, a služi i za pripravu odjeće. Zbog tako široke uporabe on je jedan od najviše proizvedenih polimera u svijetu, odmah iza polietilena, a slijedi ga polipropilen.¹⁵

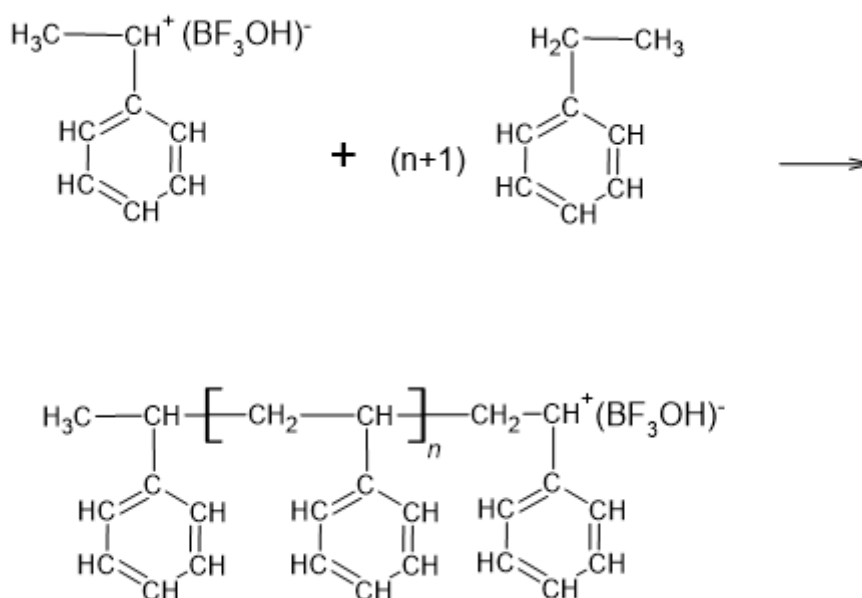
2.4.4. Polistiren, PS

Polistiren je otkriven sasvim slučajno 1839. godine u Berlinu u Njemačkoj od strane apotekara Eduarda Simona. Može se dobiti putem radikalske polimerizacije ili ionskom polimerizacijom. Stiren, monomer od kojeg je građen polistiren, sintetizira se dehidrogeniranjem etilbenzena, a etilbenzen se dobiva Friedel-Craftsovim alkiliranjem uz aluminijev klorid kao katalizator.



Slika 15. Shematski prikaz dehidrogeniranja etilbenzena

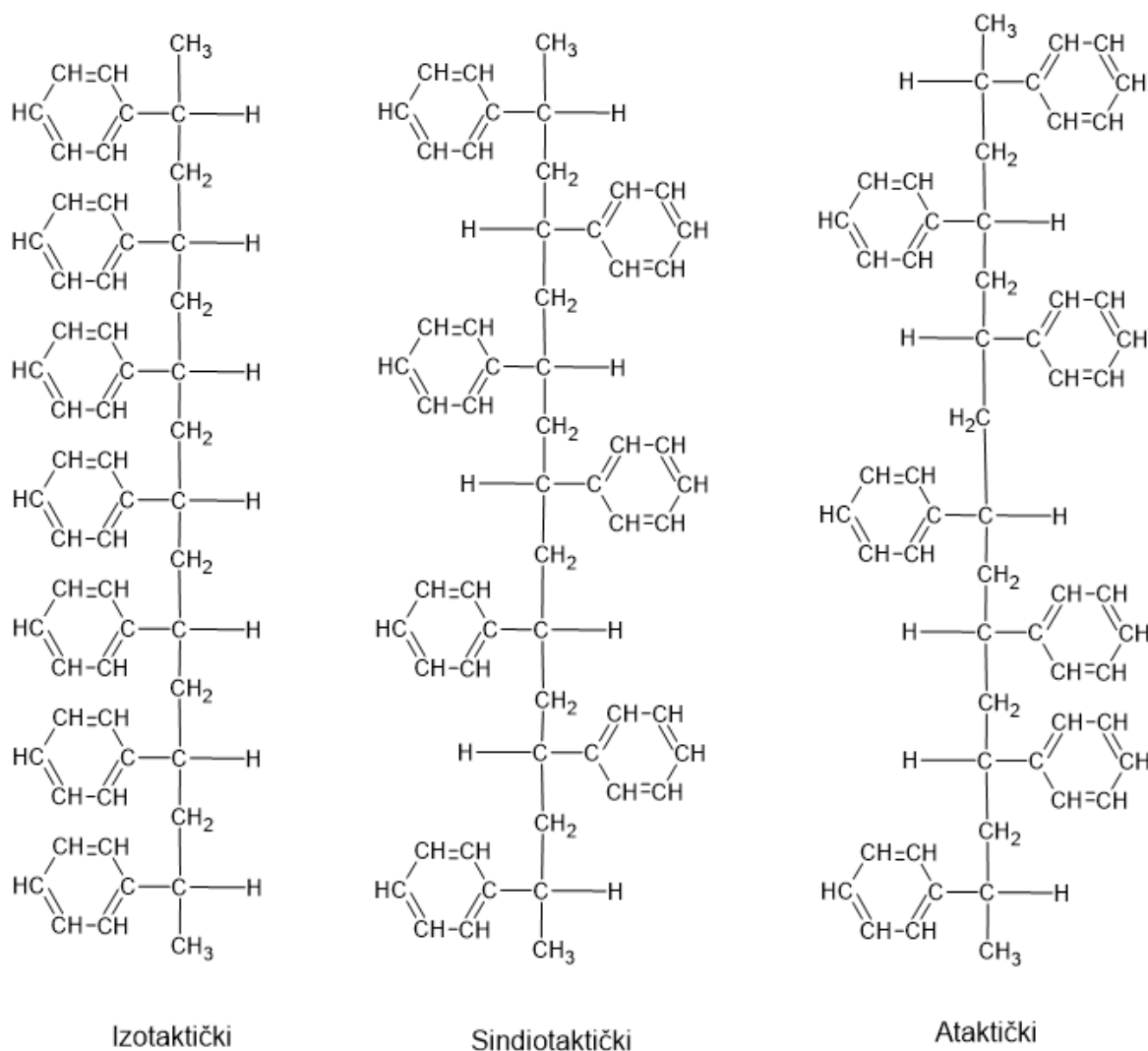
Radikalna polimerizacija može se provesti na četiri načina, kao u sintezi PVC-a, u suspenziji, volumnom polimerizacijom, polimerizacijom u emulziji ili otopini. Polimeri nastali radikalskom polimerizacijom su ataktički. Ionskom polimerizacijom isto nastaju ataktički polimeri, ali oni imaju uži raspon molekulske mase. Polimerizacijom putem radikala polistiren nastaje tako da u smjesi nastane radikal pomoću benzoil-peroksida koji će napasti ugljikov atom koji povezuje lanac s fenilnom skupinom. Ionska polimerizacija može biti ili kationska ili anionska. Za anionsku polimerizaciju koristi se organolitijev spoj stirena koji će napadati dalje monomerne jedinice stirena, a u slučaju kationske polimerizacije koristimo BF_3 kao katalizator. Primjer reakcije kationske polimerizacije s BF_3 kao katalizatorom vidi se na slici 16.



Slika 16. Dobivanje polistirena kationskom polimerizacijom

Pomoću organolitijevih spojeva i Lewsiovih kiselina kao katalizatora dobivamo ataktičke polimere koji zbog svoje nasumične strukture nisu pretjerano upotrebljivi jer imaju slabija svojstva zbog kompliciranijeg kristalnog pakiranja. Zato se koristi Ziegler – Natta katalizator kako bi nastao izotaktički polistiren koji može tvoriti kristale uz veću temperaturu taljena od $240\text{ }^\circ\text{C}$. Sindiotaktički polistiren može se dobiti ukoliko se koriste titanijev tetraklorid i trietilaluminij kao katalizatori. On ima slična svojstva kao i izotaktički polistiren,

ali je otporniji na kemikalije, elastičniji i bolji električni izolator. Izgled izotaktičkog, sindiotaktičkog i ataktičkog polistirena nalazi se na slici 17.



Slika 17. Primjer izotaktičkog, sindiotaktičkog i ataktičkog polistirena

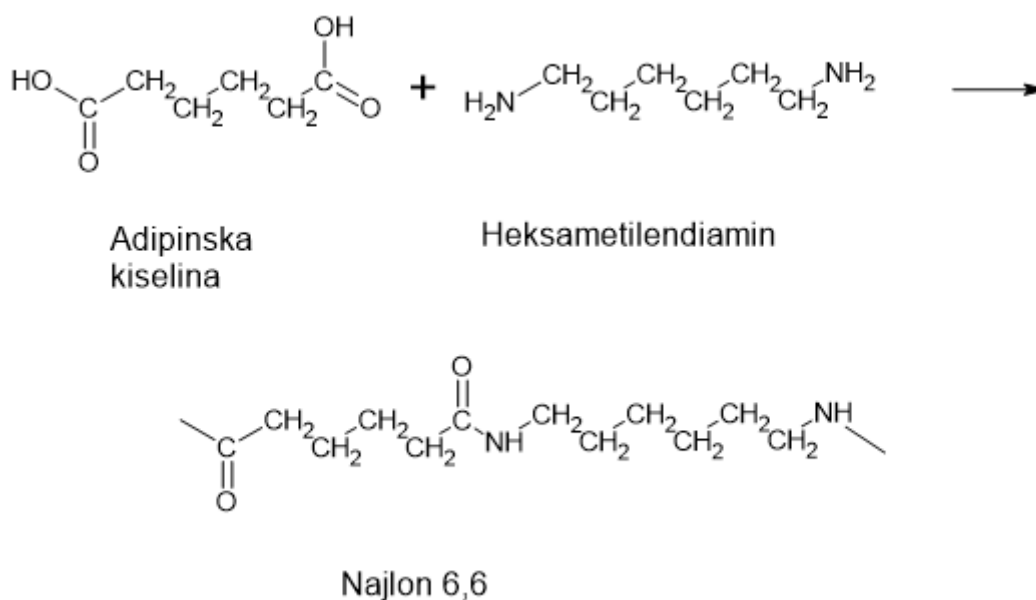
Polistiren je poznat pod imenom stiropor te se koristi za proizvodnju ambalaže te u autima jer je pjenast, čvrst i lagan pa je u mogućnosti pokriti veće površine. Odličan je termoizolator i stavlja se u zidove kuća i stanova, frižidera i hladnjaka i drugih.

2.4.5. Najlon

Najlon je ime za nekoliko sintetičkih poliamidnih polimera. Najpoznatiji je najlon 6,6. On nastaje reakcijom između monomera heksametilendiamina $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ i adipinske

kiseline ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$). Oznaka 6,6 dolazi od broja ugljikovih atoma od kojih se sastoje monomerne jedinice.¹⁶ Ovisno o broju C atoma imamo više vrsta najlona poput najlona 5,10 i najlona 1,6. Posebna vrsta najlona je najlon 6 koji nastaje otvaranjem prstena, a sastoji se samo od cikličkog monomera poli(ϵ -kaprolaktama) (sustavno ime je poli(azepan-2-on))¹⁶.

Poliamidi nastaju kondenzacijskom polimerizacijom. U reakciji monomernih jedinica prilikom kondenzacije između diamida i dikiseline nastat će amidna veza uz uklanjanje jedne molekule vode. Katalizatori nisu potrebni da bi došlo do reakcije jer u smjesi imamo kiselinu koja je u mogućnosti katalizirati reakciju tako da jedna dikiselina deprotonira drugu dikiselinu. Nastali protonirani karbonilni kisik odvlači elektrone s karbonilnog ugljikovog atoma te ga čini elektrofilom kojeg će napasti nukleofilni amidni atom dušika.

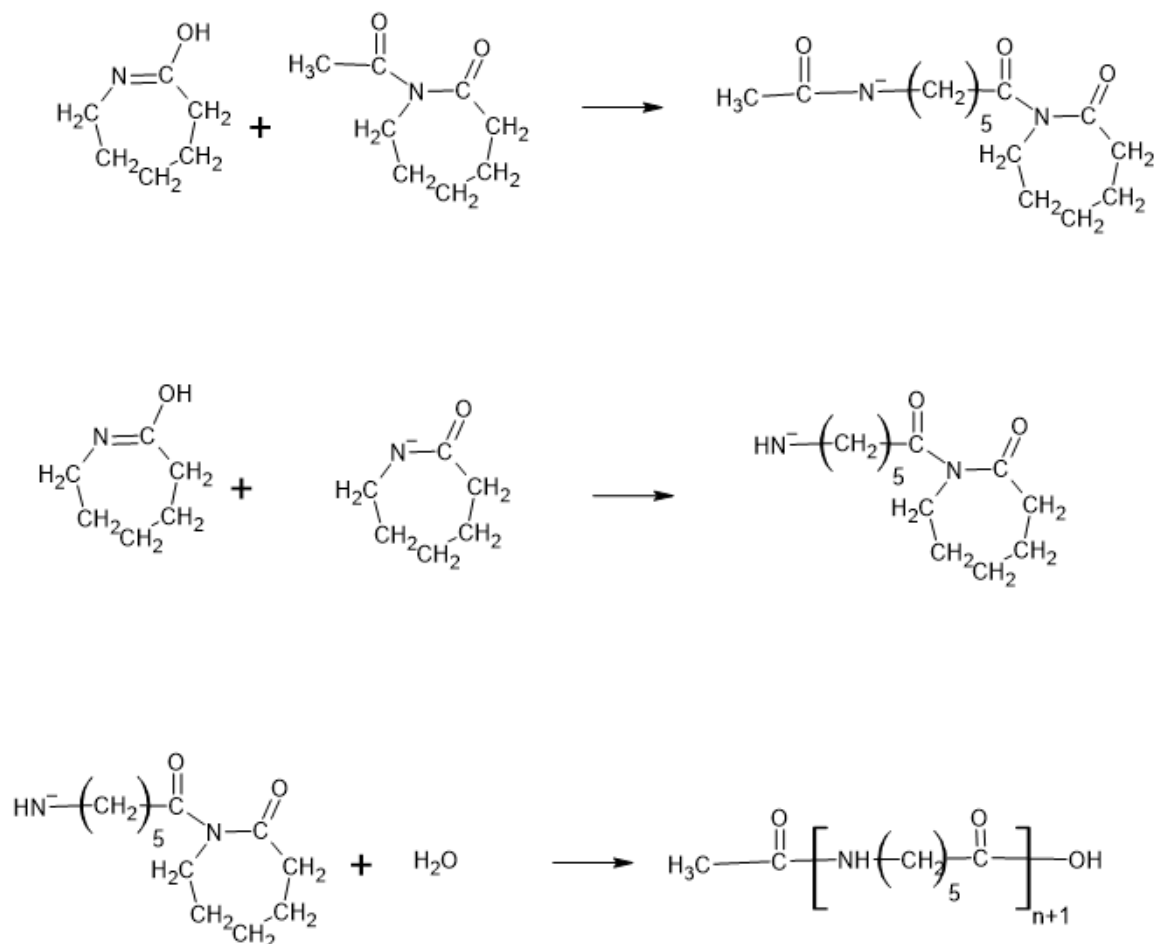


Slika 18. Shematski prikaz reakcije polimerizacije u kojoj nastaje najlon 6,6

Reakcija se može ubrzati i pospješiti ukoliko eliminiramo nastalu vodu. Najlon 6,10 dobiva se na isti način, samo uz heksametilendiamin koristimo sebakoil-klorid kao reaktivni derivat karboksilne kiseline. U toj reakciji ne nastaje voda kao produkt već HCl koji se treba neutralizirati pomoću lužine kako ne bi bilo nepoželjnih reakcija.

Najlon 6 se može dobiti pri visokoj temperaturi od 534 K u atmosferi dušika.¹⁶ Taj proces dugo traje, a reakcije započinje čim se kaprolaktam rastvori te se pocijepa amidna

veza. Nakon cijepanja amidne veze u izvornom monomeru, dolazi do stvaranja novih peptidnih veza između monomernih jedinica.



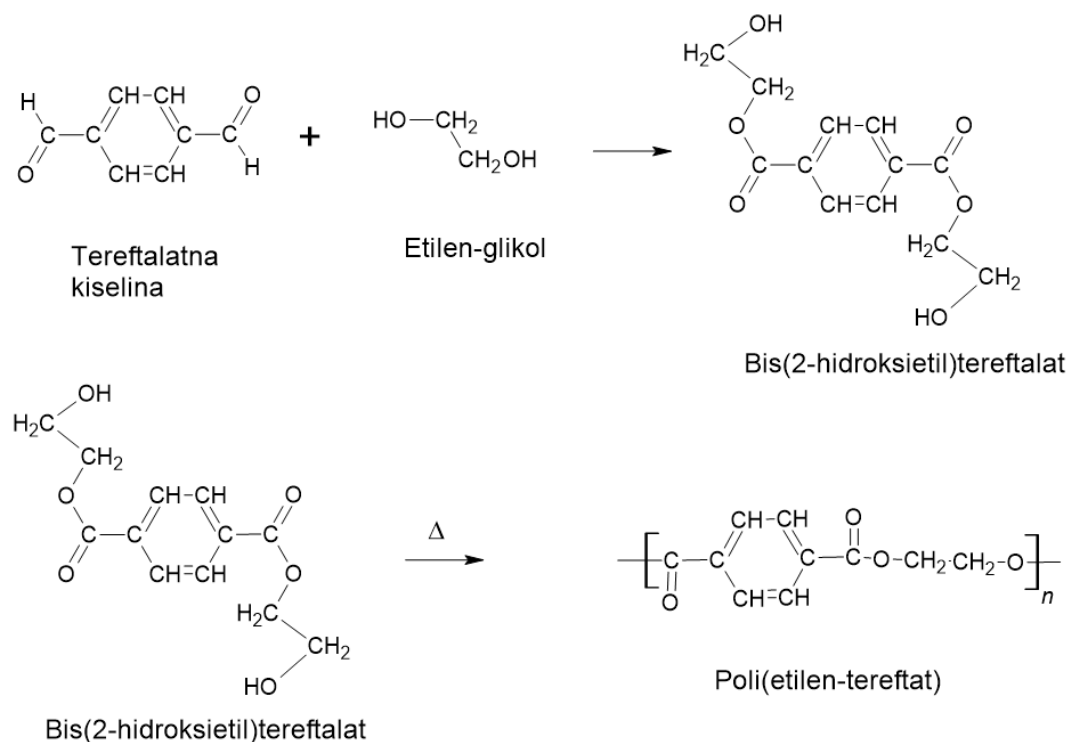
Slika 19. Shematski prikaz otvaranja ϵ -kaprolaktamskog prstena

Kao i drugi polimeri, najlon se koristi za proizvodnju ambalaže, ali najviše se koristi za vlakna od kojih se prave razne špage, gume, odjevni predmeti i dr. Još se može koristiti u automobilskoj industriji kao zamjena za vijke, zupčanike i drugo.¹⁷

2.4.6. Poli(etilen-tereftalat) (PET)

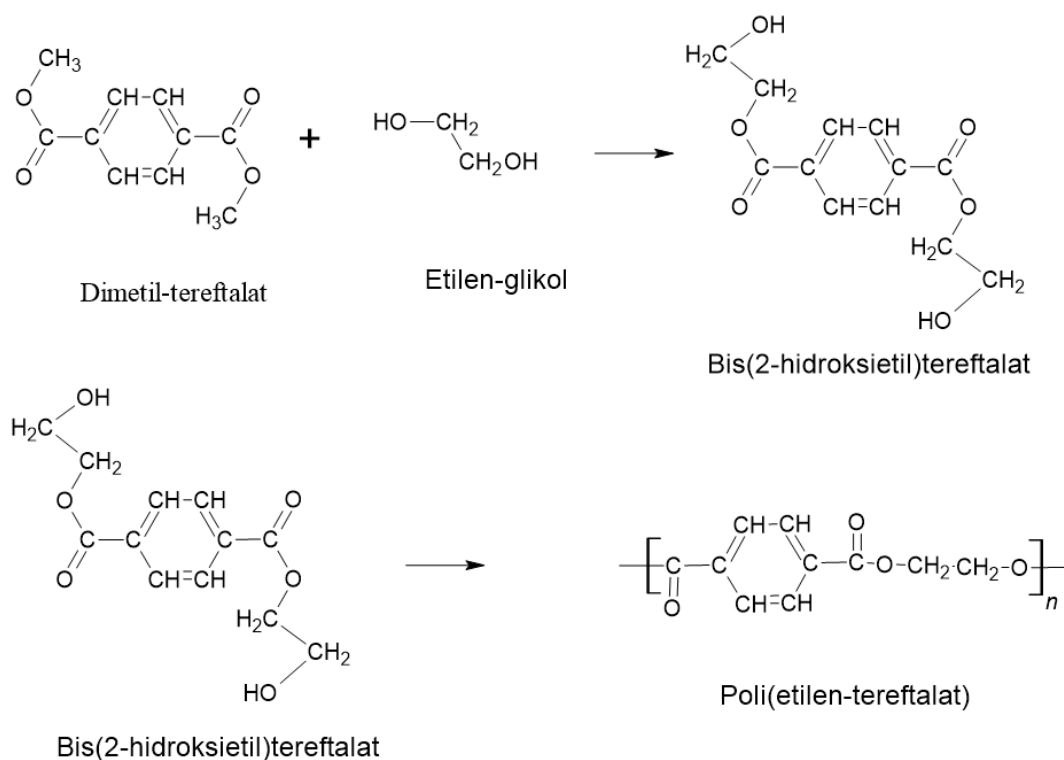
Poli(etilen-tereftalat) jedan je od najpoznatijih polimera koji je otkriven 1940. godine. Tek se je 1970-tih godina počeo koristiti za pripravu ambalaže nakon što mu je poboljšana čvrstoća. Poli(etilen-tereftalat) može se dobiti pomoću dva načina kondenzacijske polimerizacije, esterifikacijom ili transesterifikacijom. Proces esterifikacije PET-a provodi se pri temperaturi

od 240 – 260 °C pri tlaku od 300 do 500kPa uz tereftalnu kiselinu i etilen-glikol kao reaktante.¹⁸ Mehanizam reakcije esetrifikacije prikazan je na slici 20.



Slika 20. Shematski prikaz reakcije esterifikacije tereftalne kiseline i etilen glikola

Drugi način dobivanja PET-a, transesterifikacija, je reakcija dimetil-tereftalata i etilen-glikola pri temperaturi od 140 – 220°C i 100 kPa.¹⁸ U prvom stupnju obje reakcije nastaje bis(2-hidroksietil)tereftalata onda u drugom stupnju dolazi do predpolimerizacije odnosno stvaranja monomernih jedinica polimera. Mehanizam transesterifikacije prikazan je na slici 21.



Slika 21. Shematski prikaz reakcije transesterifikacije dimetil-tereftalata i etilen-glikola

Jedan od problema vezanih uz PET je njegov raspad. Do raspada može doći zbog solvolize esterske veze, visoke temperature i utjecaja sunca. Esterska veza može se pocijepati uz prisutnost vode (hidroliza), alkohola (alkoholiza), kiseline (acidoliza) i amina (aminoliza).¹⁹ Iako ti procesi mogu degradirati PET, ne mogu ga reciklirati. Za recikliranje se koriste procesi glikolize i metanolize.¹⁸ Glikoliza PET-a događa se uz etilen-glikol kao reaktant pri čemu nastaje bis(2-hidroksietil)tereftalat. Proces glikolize provodi se u inertnom plinu kako bi se spriječila oksidacija bis(2-hidroksietil)tereftalata. Metanoliza je najvažniji proces u recikliranju PET-a, a metanolizom PET-a uz metanol nastaju dimetil-tereftalat i etilen-glikol, tj. nastaju reaktanti za nastanak PET-a. Proces metanolize sastoji se od dvije faze: u prvoj fazi PET prolazi kroz parcijalnu glikolizu, a u drugoj fazi nastaju dimetil-tereftalat i etilen-glikol. Metanoliza je bolje od glikolize jer nastaje dimetil-tereftalat visoke čistoće kojeg je lakše pročistiti od bis(2-hidroksietil)tereftalata, a nastali etilen-glikol i metanol mogu se lakše razdvojiti.¹⁸ PET se prvobitno koristio za dobivanje filmove, a danas se koristi u različite svrhe, najviše za proizvodnju boca i druge ambalaže, zbog njegovih dobrih izolacijskih svojstava, te za elektroniku, kućanske aparate, rasvjetu i drugo.

2.5. Analiza polimera

Polimeri su svuda oko nas i neki od njih su veoma slični. Mogu se razlikovati od jednog atoma pa sve do velikih molekula, razlikuju se po strukturi te funkcijskim skupinama. Sve te razlike utječu na fizikalna i kemijska svojstva polimera. Fizikalna svojstva poput toplinskih svojstava, električne provodnosti i mehaničkih svojstava ovise o veličini sustava. Pomoću kalorimetrije i termogravimetrije mogu se lako odrediti toplinska svojstva polimera a time i područje njihove primjene. Mehanička svojstva poput čvrstoće, tvrdoće i elastičnosti mogu se odrediti prešanjem, trganjem i rastezanjem korištenjem različitih sprava. Određivanje kemijskog sastava daje više informacija o polimeru poput prisutnosti funkcijskih skupina i strukture. Osim svojstava samog polimera, možemo otkriti što je sve od dodataka bilo korišteno u postupku pripreve polimera, te kolike su koncentracije bile upotrijebljene i koliki je postotak onečišćenja polimera.²⁰ Kemijska analiza polimera, a općenito i svih organskih spojeva bazira se najviše na spektroskopiji. Najviše se koriste infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (FT-IR) i spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije (NMR). FT-IR se koristi kako bi se odredile funkcijske skupine prisutne u polimeru, a NMR se koristi kako bi se otkrila struktura polimera, postotak prijelaza monomera u polimer, konformacija i omjer molekulskih masa polimernih jedinica.²¹ Za omjer molekulskih masa može se koristiti još i spektrometrija masa (MS) tehnikom MALDI.

2.5.1. Određivanje molekulske mase

Prilikom polimerizacije nastaju polimeri različitih duljina glavnih lanaca koji se razlikuju po molekulskoj masi, pa stoga govorimo o srednjoj vrijednosti molekulske mase polimera. Molekulska masa polimera utječe na sva svojstva polimera. Tri su glavne metode određivanja molekulske mase polimera. Apsolutna metoda bazira se na procjeni molekulske mase polimera iz izmjerenih količina polimera. Za primjenu ekvivalentne metode potrebno je prethodno poznavanje kemijske strukture polimera uz rezultate apsolutne metode. Relativna metoda bazira se na mjerenju svojstava polimera koja ovise o fizikalnim i kemijskim svojstvima polimera. Što su polimeri sličnije molekulske mase, to su njihova fizikalna i kemijska svojstva sličnija.²⁰

Jedan od načina određivanja molekulske mase je pomoću titracija u kojima se određuje funkcijska skupina na kraju polimera. Da bi takav način određivanja bio valjan, funkcijska skupina na kraju mora biti drugačija od svih ostalih, treba biti poznat broj krajnjih funkcijskih

skupina, a polimer koji se analizira treba imati relativno nisku molekulsku masu zbog osjetljivosti metode. Problem s ovom metodom je taj što se može koristiti samo za linearne polimere koji su nastali kondenzacijskom polimerizacijom, poput poliestera i poliamida, na čijim završetcima se nalaze neizreagirane funkcijske skupine. Polimerni lanci moraju biti linearni jer razgranati polimeri imaju više krajnjih funkcijskih skupina što onemogućuje ovakav način određivanja. Poliamidima se amino-skupine titiraju HCl-om nakon što su otopljeni u fenolu i metanolu, dok se karboksilne skupine se titiraju pomoću NaOH.

2.5.2. Infracrvena spektroskopija (IR)

Infracrveno zračenje dijelimo na blisko, srednje i daleko područje ovisno o valnoj duljini, frekvenciji i energiji. Blisko području infracrvenog zračenja energijski odgovara elektronskim prijelazima u molekuli (valne duljine od 14000 cm^{-1} do 4000 cm^{-1}), srednje područje vibracijsko-rotacijskim prijelazima (valne duljine od 4000 cm^{-1} do 400 cm^{-1}), a daleko područje rotacijskim prijelazima u molekuli (valne duljine od 400 cm^{-1} do 10 cm^{-1}). U IR spektroskopiji koristimo srednje područje jer pratimo samo vibracije između atoma u molekuli koje mogu biti vibracije istežanja veza i vibracije deformacije kuteva između veza. Prilikom prolaska infracrvenog zračenja kroz molekule, dolazi do promjene frekvencija vibracija i rotacija pomoću kojih možemo otkriti o kojem se spoju radi, točnije koje funkcijske skupine spoj sadrži. Infracrveni spektar grafički je prikaz apsorbirane energije kao funkcije frekvencije (valnog broja) i možemo ga podijeliti na područje otiska prsta koje je specifično za svaki pojedini uzorak (od 400 cm^{-1} do 1400 cm^{-1}) i na područje funkcijskih skupina (od 1400 cm^{-1} do 4000 cm^{-1}).²² Ne dolazi kod svake molekulske vibracije apsorpcije IR zračenja, samo za vibracije kod kojih može doći do promijene dipolnog momenta kažemo da su IR aktivne.

IR spektroskopija je metoda kojom dobijemo podatke o funkcijskim skupinama prisutnima u nekoj molekuli uključujući i nezasićene ugljik-ugljik veze. U IR spektru svaki će signal odgovarati vibraciji istežanja ili deformacije neke veze ili skupine u molekuli analizirane tvari, uključujući i polimere. Polimere možemo analizirati ovisno o njihovoj zasićenosti te ih podijeliti na zasićene i nezasićene polimere ili ovisno o prisutnim funkcijskim skupinama kada govorimo o polimerima s karboksilnim, esterskim, hidroksilnim, aromatskim ili amidnim skupinama.^{20,22}

2.5.3. Spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije (NMR)

Spektroskopija NMR koristi se za određivanje strukture organskih, bioloških i anorganskih molekula. Pomoću NMR spektroskopije možemo proučavati samo jezgre onih atoma koje imaju spin različiti od nule poput ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P i ^{19}F . Efekt NMR-a možemo objasniti kvantnomehantičkim i vektorskim modelom. Kvantnomehantički se temelji na matricama gustoće, a vektorski model se temelji na prikazu vektorskih spinova u koordinatnom sustavu. U vektorskom modelu imamo usmjerenje magnetnog polja u smjeru z osi, a spin jezgre čiji je nuklearni spinski broj l jednak $\frac{1}{2}$, okrenut prema polju ima nižu energiju od druge jezgre koja je okrenuta u drugom smjeru. Razlika u energiji tih dvaju stanja ovisi o jačini primijenjenog magnetskog polja.²⁴ Uz jezgru imamo elektrone koji stvaraju magnetsko polje suprotno onom u spektrometru te oni zasjenjuju magnetsko polje jezgre.²³ Svaka jezgra u molekuli je različito zasjenjena i prilikom utjecaja jakog magnetskog polja to zasjenjenje uklanjamo i uspijevamo raspoznati o kojoj se jezgri radi. Položaj jezgre u spektru zove se kemijski pomak. Što je kemijski pomak protona više pomaknut od referentnog signala tetrametilsilana (TMS), on je jače zasjenjeno. Prilikom analize uzorka pomoću spektroskopije NMR dolazi do sprega jezgara sa susjednim jezgrama, pri čemu dolazi do cijepanja signala. Takva vrsta sprege zove se spin-spin sprega, a dijeli se na homonuklearnu spregu ako se radi o istim jezgrama ili heteronuklearnu ukoliko se radi raznovrsnim jezgrama. Multiplicitet ovisi o kvantnim spinskim brojevima jezgre i računa se po formuli $2nI+1$, u kojoj je n broj susjednih jezgara, a l spinski kvantni broj jezgre u sprezi. Prema multiplicitetu signale dijelimo na singlete, dublete, triplete i druge.

Posebno su važne magnetske rezonancije vodika (^1H -NMR) i ugljika (^{13}C -NMR) u organskoj kemiji, dok se još koriste ^{13}N , ^{31}P i ^{19}F . Jezgra ima svoj spin pomoću kojeg inducira magnetski moment jezgre. Kada jezgre stavimo pod djelovanje jakog magnetskog polja dolazi do razvrstavanja jezgara ovisno o spinu i energiji.²⁴

^1H NMR spektroskopija temelji se na spektrima protona (jezgre vodikovih atoma). U spektru ^1H vidimo ekvivalentne i neekvivalentne protone u različitoj okolini zbog koje imaju različite kemijske pomake i pomoću kojih možemo odrediti o kojim se protonima radi.

^{13}C NMR spektroskopija se osniva na spektrima ^{13}C . Njihova analiza ekvivalentna je analizi za protone u ^1H -NMR spektroskopiji. Kombiniranjem ^1H -NMR spektara i ^{13}C -NMR spektara možemo dobiti jasnu strukturu bilo kojeg organskog spoja, uključujući i polimere.

Svaki atom će imati svoje zasjenjenje i kemijski pomak te će se pomoću poznatih kemijskih pomaka moći zaključiti o kojem se atomu u polimeru radi.²³

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. <https://www.britannica.com/biography/Jons-Jacob-Berzelius> (datum pristupa 20. rujan 2020.)
2. Ivona Dolčić, *Mehanička svojstva polimera*, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, str. 5.
3. Tomislav Strmečki, *Utjecaj kemijskog sastava polimera na njegova uporabna svojstva*, Tekstilno-tehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, str. 5.
4. R.J. Young, *Introduction to polymers*, Chapman & Hall, 1981, str. 9-64
5. H. J. Wright, J. B. Segur, H. V. Clark, S. K. Coburn, E. E. Langdon, R. N. DuPuis, *A report on ester interchange*. Oil & Soap, 1944. 21(5), str.145–148.
6. https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/3_predavanje%5B7%5D.pdf (datum pristupa 15.8.2020.)
7. L.G.Wade, *Organic chemistry*, Prentice Hall, Upper Saddle River, 2010,
8. A. Rudin, P. Choi, *The elements of Polymer Science and Engineering*, Elsevier, Waltham, 2013. str. 305-391.
9. Z. Janović, Z. Veksli, *Kem. Ind.* **64** (2015) 363–379.
10. <https://www.resinex.hr/polimer-vrste/pe.html> (datum pristupa 20.8.2020.)
11. <https://pslc.ws/macrog/tact.htm> (datum pristupa 1.9.2020.)
12. <https://www.resinex.hr/polimer-vrste/pp.html> (datum pristupa 1.9.2020.)
13. Kun Si, *Kinetics and mechanism of vinyl chloride polymerization: effects of additives on polymerization rate, molecular weight and defect concentration in the polymer*, Doktorski rad, Case Western Reserve University, 2007, str. 3-15.
14. E. Yousif, A. Hasan, *J. Taibah Univ. Sci.* **9** (2014) 421–448.
15. F. Ullmann. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley, New York, 2000,
16. R. J. Palmer, *Polyamides, Plastics*. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, 2002.
17. <https://www.craftechind.com/top-3-commercial-uses-for-nylon/> (datum pristupa 1.9.2020.)

18. Ivona Dolčić, *Kemijsko recikliranje poli(etilen-tereftalata)*, Doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, str. 4-13.
19. D. Paszun, T. Szychaj, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997) 1373-1381.
20. F. E. Critchfield, D. P. Johnson, *Anal. Chem.*, **33** (1961). 1834–1836.
21. L. Nebhani, A. Jaisingh, (2020). *Chemical analysis of polymers*. Polymer Science and Innovative Applications, Elsevier, Amsterdam, 2020. str. 69–116.
22. Zora Popović, *Infracrvena spektroskopija*, interna skripta, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 1999.
23. Roberts, John D. *Nuclear Magnetic Resonance: Applications to Organic Chemistry*. McGraw-Hill Series in Advanced Chemistry. McGraw-Hill Book Company, Inc, 1959.
24. P. Novak, T. Jednačak, *Strukturna analiza spojeva spektroskopskim metodama*, TIVA, 2014., str. 2-67.