

Polimerizacija; vrste i primjena

Poljac, Ema

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

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:217:240193>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-07**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Ema Poljac

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

POLIMERIZACIJA; VRSTE I PRIMJENA

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Davor Kovačević

Zagreb, 2024.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

24. studenog 2023.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

12. srpnja 2024.

Mentor rada: prof. dr. sc. Davor Kovačević

Potpis:

Sadržaj

| | |
|--|-------------|
| § SAŽETAK..... | VI |
| § 1. UVOD..... | 1 |
| 1.1. Usporedba makromolekula i koloida | 1 |
| <i>1.1.1. Povijest.....</i> | <i>1</i> |
| <i>1.1.2. Sličnosti i razlike.....</i> | <i>1</i> |
| 1.2. Vrste polimera | 2 |
| <i>1.2.1. Sintetički polimeri</i> | <i>2</i> |
| <i>1.2.2. Biološki polimeri.....</i> | <i>3</i> |
| 1.3. Vrste polimerizacije | 4 |
| § 2. PRIKAZ ODABRANE TEME | 2 |
| 2.1. Adicijska polimerizacija (lančana) | 2 |
| <i>2.1.1. Radikalna polimerizacija.....</i> | <i>2</i> |
| <i>Komplikacije kod radikalne polimerizacije</i> | <i>3</i> |
| <i>Primjena polimera sintetiziranih radikalnom polimerizacijom.....</i> | <i>4</i> |
| 2.1.2. Ionska polimerizacija | 6 |
| <i>Anionska polimerizacija.....</i> | <i>6</i> |
| <i>Kationska polimerizacija.....</i> | <i>6</i> |
| <i>Primjena polimera sintetiziranih ionskom polimerizacijom</i> | <i>7</i> |
| 2.1.3. Koordinacijska polimerizacija | 8 |
| <i>Primjena polimera sintetiziranih koordinacijskom polimerizacijom.....</i> | <i>10</i> |
| 2.2. Stupnjevita polimerizacija (polikondenzacija)..... | 11 |
| § 3. LITERATURNI IZVORI..... | XIII |

§ Sažetak

Polimerizacija je kemijska reakcija koja omogućuje povezivanje više malih molekula, nazvanih monomeri, u velike molekule, poznate kao polimeri. Ovaj proces igra ključnu ulogu u proizvodnji različitih polimernih materijala koji se koriste u mnogim industrijskim i svakodnevnim primjenama. Postoje različite vrste polimerizacije, a prema podjeli po Flory-u one su:

1. Lančana (adicijska) polimerizacija: ova vrsta polimerizacije uključuje kontinuirano povezivanje monomernih jedinica u dulje lance putem reakcije lanca. Postupak obično započinje inicijacijom koja generira aktivne radikale koji dalje iniciraju reakciju polimerizacije. Primjeri lančane polimerizacije uključuju radikalsku polimerizaciju, kao što je polimerizacija stirena i metil metakrilata.
2. Stupnjevita polimerizacija: ova vrsta polimerizacije uključuje reakciju između dvije ili više različitih monomernih jedinica, često uz oslobađanje nusprodukta poput vode. Primjeri kondenzacijske polimerizacije uključuju sintezu poliestera i poliamida.

Primjena polimerizacije:

1. Plastika: polimerizacija omogućuje proizvodnju raznih plastičnih materijala s različitim svojstvima, poput polietilena, polipropilena, polivinilklorida (PVC), polistirena i drugih. Plastika ima široku primjenu u ambalaži, automobilskoj industriji, medicini, elektronici i mnogim drugim područjima.
2. Gume: polimerizacija omogućuje proizvodnju elastomernih polimera, poput gume, koja se koristi u gumama za vozila, cipele i druge proizvode.
3. Tekstil: polimerizacija omogućuje proizvodnju polimernih vlakana, kao što su poliester i najlon, koja se koriste u tekstilnoj industriji za proizvodnju odjeće, posteljine i drugih produkata.
4. Adhezivi i ljepila: polimerizacija omogućuje proizvodnju ljepila i adheziva koji se koriste za spajanje raznih materijala u građevinarstvu, industriji i kućanstvu.
5. Farmacija: polimerizacija omogućuje proizvodnju polimernih materijala koji se koriste u farmaceutskoj industriji za proizvodnju lijekova, implantata i drugih medicinskih produkata.
6. Elektronika: polimeri se koriste u elektronici za proizvodnju izolacijskih materijala, kućišta i drugih dijelova elektroničkih uređaja.

7. Građevina: polimeri se koriste za proizvodnju građevinskih materijala kao što su premazi, brtve, izolacijski materijali i aditivi za beton.

Polimerizacija ima širok spektar primjena i ključna je tehnologija u raznim industrijama, što omogućuje razvoj raznih polimernih materijala koji poboljšavaju naš način života i podupiru napredak tehnologije.

§ 1. UVOD

1.1. Usporedba makromolekula i koloida

Koloidni sustavi su disprezni sustavi koji se sastoje od najmanje dviju faza od kojih je jedna homogeni medij (disperzno sredstvo) u kojem je dispergirana druga faza u obliku koloidnih čestica. Koloidne čestice su veće od jednostavnih molekula i iona u pravim otopinama, ali manje od čestica u grubim disperznim sustavima pa su nevidljive golom oku ili svjetlosnom mikroskopu. Makromolekule su goleme molekule koje se sastoje od velikog broja atoma povezanih kovalentnim vezama.¹ Makromolekule i koloidi su zbog sličnih svojstava kroz povijest usko povezani i zbog toga se velik broj istraživanja makromolekula nastavlja kroz istraživanja koloida.

1.1.1. Povijest

Koloidi su svijetu poznati duže od stoljeća, no tek je početkom dvadesetog stoljeća nakon velikih napora raznih neovisnih kemičara došlo do spoznaje da su makromolekule zasebna skupina molekula. Pojam makromolekula 1922. godine uvodi njemački kemičar Hermann Staudinger² koji se smatra ocem makromolekularne kemije i kemije polimera. Za svoje radove dobio je 1953. Nobelovu nagradu za kemiju.³ 1929. godine Wallace Carothers počinje intenzivno istraživati reakcije kondenzacija dikiselina sa diolima i tako sintetizirati prve polimere veličine do 4000 Da.

1.1.2. Sličnosti i razlike

Koloidna otopina ne smatra se pravom homogenom otopinom u kojoj je otopljena tvar otopljena u otapalu već je otopina u kojoj je jedna faza dispergirana u drugoj. Postoje dvije vrste koloida: liofilni (lako se miješaju s otapalom, termodinamički stabilni) i liofobni (teško se miješaju s otapalom, termodinamički nestabilni). Najčešći liofobni koloidi su: pjena (plin dispergirani u tekućini), emulzija (tekućina dispergirana u tekućini) i sol (čvrsta tvar dispergirana u tekućini).

Za razliku od koloidnih sustava koji nastaju agregacijom više malih molekula koje na okupu drži ravnoteža između slabih interakcijskih sila (npr. van der Waalsove) atomi u makromolekulama su međusobno povezani kovalentnim vezama i ostaju tako povezani iako se promjeni otapalo dok se agregacija promjenom otapala može raspasti. Makromolekule mogu imati različita fizikalna svojstva u različitim otapalima no one ostaju jednake makromolekule sve dok ne dođe do pucanja kovalentnih veza.

1.2. Vrste polimera

Razlikujemo dvije vrste makromolekula: sintetičke i biološke. Sintetički polimeri sintetiziraju se u laboratorijima i to su neki od najčešće korištenih materijala današnjice (polietilen, polipropilen, poli(vinil-klorid), polistiren, poli(etilen-tereftalat), dok biološke polimere nalazimo u prirodi i sintetiziramo u laboratoriju, a grade živi svijet (polisaharidi, polinukleotidi, polipeptidi). Razlikuju se po svojim svojstvima, gradivnim jedinicama i načinu pripreve. Odnedavno se opaža i sve više sličnosti među te dvije vrste, tako npr. sintetički polimeri mogu biti prisutni u obliku uzvojnice koja je svojstvena za biološke polimere.

1.2.1. Sintetički polimeri

Sintetički polimeri su polimeri proizvedeni kemijskom sintezom u laboratoriju. Već spomenuti Wallace Carothers podijelio je sintetičke polimere na kondenzacijske i adicijske. Kondenzacijski polimeri nastaju reakcijom između funkcijskih skupina dviju molekula uz izdvajanje neke manje molekule kao npr. vode, dok adicijski polimeri nastaju lančanom reakcijom monomera koji imaju dvostruke veze. Sintetički polimeri se mogu podijeliti u nekoliko kategorija, uključujući termoplaste, termoreaktivne polimere i elastomere. Termoplasti su polimeri koji se omekšavaju pod određenom temperaturom i mogu se oblikovati više puta. Ova svojstva čine ih pogodnima za preradu i recikliranje. Primjeri termoplasta uključuju polietilen, polipropilen i polikarbonat.

Termoreaktivni polimeri, kao što su epoksidna smola i fenolna smola, su polimerni materijali koji se stvrdnjavaju kada su izloženi određenim uvjetima, poput topline ili katalizatora. Ovi polimeri imaju izvrsna svojstva čvrstoće i otpornosti na toplinu, pa se često koriste u proizvodnji kompozitnih materijala i ljepila.

Elastomeri su fleksibilni polimeri koji se mogu istezati i vraćati u svoj prvobitni oblik. Guma je dobar primjer elastomera. Elastomeri imaju visoku elastičnost i otpornost na habanje, zbog čega se često koriste u proizvodnji guma za automobile, brtvi i drugih proizvoda koji zahtijevaju elastičnost.

Sintetički polimeri imaju brojne primjene u raznim industrijama. Oni se koriste u proizvodnji plastike, vlakana, premaza, adheziva, elektroničkih komponenti, medicinskih materijala i mnogih drugih produkata. Sintetički polimeri omogućuju dizajniranje materijala s različitim svojstvima, kao što su čvrstoća, fleksibilnost, otpornost na kemikalije, toplinsku otpornost i električnu provodljivost.

1.2.2. Biološki polimeri

Za razliku od sintetičkih, biološki polimeri se prirodno formiraju u biološkim sustavima i igraju važnu ulogu u raznim biološkim procesima. Biološki polimeri kao što su proteini, polipeptidi, nukleinske kiseline i polikosaharidi građeni su od aminokiselina, nukleotida i šećera. Proteini su složeni biološki polimeri koji se sastoje od aminokiselinskih jedinica povezanih peptidnim vezama. Oni su temeljne molekule koje obavljaju različite funkcije u organizmu, uključujući strukturalnu potporu, enzimatske reakcije, transport tvari i regulaciju procesa u stanicama. Nukleinske kiseline su biološki polimeri koji su odgovorni za pohranu i prijenos genetske informacije, a sastoje se od nukleotidnih jedinica koje su povezane fosfodieterskim vezama. Polisaharidi su polimeri šećera koji obavljaju različite funkcije u organizmima. Oni su važni za pohranu energije, strukturalnu potporu i komunikaciju između stanica. Biološki polimeri igraju ključnu ulogu u biologiji i imaju širok raspon primjena. Oni su ključni za razumijevanje strukture i funkcije organizama te su važni u područjima kao što su molekularna biologija, biotehnologija, medicina i prehrambena industrija. Također su izvor inspiracije za razvoj novih materijala i tehnologija, poput biopolimera koji se koriste kao održive alternative konvencionalnim polimerima.

1.3. Vrste polimerizacije

Reakcije polimerizacije prema Flory-u (dobitniku Nobelove nagrade 1974. za teoretska i eksperimentalna postignuća u fizikalnoj kemiji makromolekula) možemo podijeliti na 2 tipa: adicijske (lančane) i stupnjevite (polikondenzacija), a prema tradicijskoj podjeli prema Carothersu na kondenzacijske i adicijske.

Kod stupnjevite polimerizacije monomeri se spajaju u polimere reakcijom njihovih funkcijskih skupina i pri tome gube manju molekulu kao što je voda. Nemamo inicijaciju, propagaciju ni terminaciju reakcije već stupanj polimerizacije ovisi samo o individualnim reakcijama funkcijskih skupina monomera. Četiri tipa kondenzacijske polimerizacije su sinteza poliestera, poliamida, poliuretana i polikarbonata.

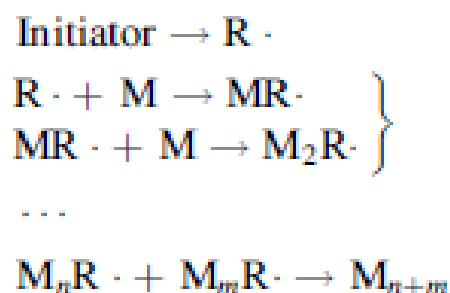
Adicijskom polimerizacijom, koja se još naziva i lančana, monomeri se spajaju u polimere bez kogeneriranja ostalih produkata. Adicijska se polimerizacija uglavnom zbiva u slobodnom radikalskom mehanizmu. Slobodni radikalski mehanizam adicijske polimerizacije dovršava se u trima koracima, poput iniciranja slobodnog radikala, propagacija lanca te terminacija lanca. Adicijska polimerizacija može biti radikalska, ionska i koordinacijska.

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Adicijska polimerizacija (lančana)

2.1.1. Radikalna polimerizacija

Radikalna polimerizacija je vrsta polimerizacije u kojoj se monomeri pretvaraju u polimere putem reakcija slobodnih radikala.¹ Slobodni radikali su kemijske vrste koje sadrže nesparen elektron i vrlo su reaktivne. Shema tijeka radikalne polimerizacije prikazana je na slici 1.



Slika 1: Shema tijeka radikalne polimerizacije, M označava molekulu monomera, R· slobodni radikal proizveden u inicijalnom koraku

Postoji nekoliko metoda radikalne polimerizacije, a neke od najčešćih su: termička polimerizacija (radikali se generiraju zagrijavanjem smjese monomera i inicijatora na odgovarajućoj temperaturi), peroksidna polimerizacija (inicijatori su peroksidni spojevi koji se razgrađuju na slobodne radikale pod utjecajem topline ili svjetlosti), fotoinicijacija (koristi svjetlost kao izvor energije za stvaranje slobodnih radikala), i redoks polimerizacija (polimerizacija se pokreće oksidacijom i redukcijom, inicijatori sadrže spojeve koji podliježu redoks reakcijama, stvarajući slobodne radikale). Navedene metode razlikuju se prema načinu generiranja radikala i vrstama inicijatora. Prema otapalu metode možemo podijeliti na: polimerizaciju u masi (bulk) (bez otapala), polimerizaciju u otopini (u inertnom otapalu),

taložnu (otapalo se koristi da bi se istaložio polimer), suspenzijsku (dodavanje inicijatora u suspenziju polimera topljivih u vodi) i emulzijsku (dodavanje inicijatora u emulziju polimera netopljivih u vodi).

Komplikacije kod radikalske polimerizacije

Komplikacije se mogu dogoditi tijekom stupnja propagacije, terminacije ili prilikom prijenosa lanaca.

Komplikacije u propagaciji:

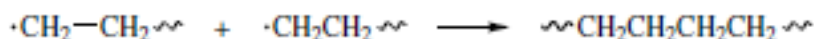
ako se u molekuli monomera nalazi više od jedne nezasićene veze, propagacija se može odviti putem više različitih mehanizama što dovodi do nastanka različitih produkata. Na primjeru sinteze polibutadiena uočavamo da polimerizacijom mogu nastati 3 različita produkta: produkt 1,2-adicije, produkt trans 1,4-adicije i produkt cis 1,4-adicije. Sva tri produkta razlikuju se u svojim svojstvima: čvrtoćom, tvrdoćom, temperaturama tališta i vrelišta i samim time i njihovom primjenom u različitim okolnostima. Mehanizam nastanka produkta možemo kontrolirati različitim otapalima i sintezom pri različitim temperaturama te tako koristeći odgovarajuće procedure možemo sintetizirati materijal sa željenim fizikalnim svojstvima.

Komplikacije u prijenosu lanaca:

prijenos lanca odnosi se na završavanje lanca polimera bez uništavanja kinetičkog lanca što može biti otežano jer se reaktivnost radikala može prenijeti na monomer, polimer, otapalo ili inicijator. Prijenos lanca ne utječe na generalan stupanj polimerizacije već na distribuciju molekulske težine što je povezano sa proizvodnjom materijala unutar određenih normi.

Komplikacije u terminaciji lanca:

terminacija se može odviti rekombinacijom ili disproporcioniranjem. Razlika između njih prikazana je na slici 2. Rekombinacijom dobivamo dulje lance dok disproporcioniranjem dobivamo kraće lance.

Recombination:**Disproportionation:**

Slika 2: razlika između lanaca dobivenih rekombinacijom i disproporcioniranjem

Primjena polimera sintetiziranih radikalskom polimerizacijom

Najčešći polimeri koji nastaju radikalskom polimerizacijom su: polietilen, polipropilen, polimetilmetakrilat, polistiren i polivinil klorid.

Polietilen je termoplastični polimer, vrsta plastike koja se široko koristi u različitim područjima zbog svojih izvrsnih mehaničkih svojstava, jednostavnosti obrade, niske cijene i otpornosti na koroziju. Kao ambalaža se koristi u proizvodnji plastičnih vrećica, folija za umatanje hrane, spremnika za hranu i tekućinu i boca za piće. U građevinskoj industriji najčešća primjena je u izradi cijevi za vodu, plin i druge tekućine, kao i za hidroizolaciju i zaštitu bakrenih cijevi od korozije. Osim hidroizolacije polietilen se koristi kao dielektrični materijal u električnim kablovima i žicama zbog svoje izolacijske sposobnosti za izolaciju električnih vodova. U medicini se koristi polietilen visoke gustoće za izradu medicinskih implantata, kao što su umjetni zglobovi (npr. umjetni kukovi), zbog njegove visoke biokompatibilnosti i niske toksičnosti. Ovo su samo neki od mnogih primjera primjene polietilena. Zahvaljujući svojim svojstvima, polietilen se kontinuirano koristi u mnogim industrijama i svakodnevnim proizvodima koje susrećemo u našem životu. Također njegova prednost je što se može reciklirati i koristiti za izradu novih produkata što doprinosi smanjenju otpada i očuvanju okoliša.

Polipropilen (PP) je još jedan termoplastični polimer, vrsta plastike koja se često koristi zbog svoje izdržljivosti, otpornosti na kemikalije i visoke toplinske stabilnosti. Njegova primjena je također u već nabrojanim područjima polietilena uz neke male razlike kao što su npr. u medicini za proizvodnju raznih medicinskih uređaja i potrepština, uključujući šprice, katetere, laboratorijske posude i kirurške instrumente, u izradi električnih i elektroničkih komponenata, poput kućišta baterija, kondenzatora i otpornika, zbog svoje izolacijske sposobnosti. Polipropilen se može koristiti za izradu netkanog tekstila koji se primjenjuje u higijenskim

proizvodima (pelene, higijenski ulošci), kao i za zavojni materijal u medicini i u vrećama za filtriranje tekućina. U automobilskoj industriji, polipropilen se koristi za izradu dijelova unutrašnjosti vozila, poput panela vrata, ploča s instrumentima, konzola i presvlaka sjedala, zbog svoje niske mase i dobre otpornosti na habanje.

Polimetakrilat (PMMA) je transparentan, čvrst i često se naziva akrilnom staklom ili pleksiglasom. Ima širok spektar primjene zbog svoje visoke prozirnosti, izvrsne otpornosti na vremenske utjecaje i otpornosti na udarce. PMMA se koristi za izradu svjetlećih reklama, svjetlećih ploča i reklamnih znakova zbog svoje prozirnosti i sposobnosti da raspršuje svjetlost. Također se koristi za izradu naočala, leća za kamere, optičkih vlakana i drugih optičkih uređaja koji se primjenjuju u izradi medicinskih i stomatoloških pomagala i alata. Zbog svoje tvrdoće se koristi za izradu protueksplozijskih prozora i panela koji se koriste u industrijskim postrojenjima i vozilima kako bi se spriječila eksplozija i smanjila opasnost od ozljeda i za izradu zaštitnih maski i panela za ekrane na raznim elektroničkim uređajima, uključujući mobilne telefone, televizore i računalne monitore. Osim u industriji PMMA se koristi i u umjetnosti, najčešće u arhitekturi za izradu dekorativnih elemenata ili u dizajnu raznih skulptura i umjetničkih djela.

Polistiren je još jedan termoplastični polimer, koji se koristi u različitim oblicima, uključujući prozirni (stiren) i ekspanzirani (stiropor). Polistiren se koristi u mnogim područjima zbog svoje lagane težine, dobre izolacijske sposobnosti, čvrstoće i niske cijene. Ekspanzirani polistiren (stiropor) se koristi kao izolacijski materijal u građevinarstvu, za izolaciju zidova, krovova, podova i cijevi. Također se koristi kao toplinska i zvučna izolacija u hladnjacima i zamrzivačima te za proizvodnju lažnih stropova, dekorativnih obloga, profiliranog lijeva i drugih građevinskih elemenata. Što se tiče ambalaže najviše se izrađuju jednokratni spremnici za dostavu hrane, pladnjevi i čaše. Zbog svoje niske mase polistiren u automobilskoj industriji nalazi primjenu u izradi unutrašnjosti automobile kao što su razne ploče i obloge.

Polivinil klorid (PVC) je termoplastični polimer koji se koristi u mnogim industrijama zbog svoje izdržljivosti, otpornosti na kemikalije i vremenske uvjete, te jednostavnosti obrade. Zbog navedenih svojstava PVC se široko koristi za proizvodnju cijevi i kanalizacijskih sustava zbog svoje otpornosti na koroziju i dugotrajnosti, za izradu prozora, vrata, roleta, ogradnih panela i krovova, jer je otporan na vremenske uvjete i lagan za održavanje, za izradu medicinskih cijevi, kapa, rukavica i drugih potrepština u medicinskoj industriji zbog svoje sterilnosti i niskih troškova proizvodnje te za proizvodnju spremnika i cijevi za transport kemikalija zbog svoje

otpornosti na kemijska oštećenja. PVC je vrlo raznolik materijal i može se prilagoditi različitim potrebama u raznim industrijama i sektorima.

2.1.2. Ionska polimerizacija

Dva tipa ionske polimerizacije su anionska (uključuje karbanione) i kationska (uključuje karbokatione). Za oba tipa polimerizacije potreban je katalizator i kokatalizator

Anionska polimerizacija

U anionskoj polimerizaciji, reaktivni anionski međuproduct, poput karbaniona, uključen je u reakciju polimerizacije. Aktivirani monomeri koji sadrže elektron-siromašne atome, poput epoksida, cijanoalkilata ili estera, koriste se u anionskoj polimerizaciji. Karbanion se formira kada se anionski monomer reagira s inicijatorom, obično metalnim alkilom ili alkoksidom. Anion tada reagira s drugim monomerima kako bi se stvorio polimerni lanac. Najčešći katalizatori su alkalijski metali, alkoksidi i cijanidi dok se kao kokatalizator koriste organska otapala kao što je npr. heptan. Upravo katalizator određuje hoće li lanac koji nastaje anionskom polimerizacijom rasti u jednom, dva, tri ili više smjerova. Reakcija anionske polimerizacije ne završava reakcijom dvaju rastućih lanaca već prijenosom lanca na otapalo ili neku nečistoću prisutnu u sustavu. Ukoliko u sustavu nemamo nečistoća i neko inertno otapalo kao npr. tetrahidrofur, reakcija bi se odvijala dokle god imamo prisutne monomere. Zbog toga se sintetizirani polimer naziva još i živućim polimerom jer uvijek ima jedan reaktivan kraj. Kako bismo očuvali živući polimer reakcije se provode u vakuumu i produkti se skladište u spremnicima pod niskim tlakom. Budući da sinteza pomoću živućih polimera ne uključuje transfer lanca najpogodnija je za pripremljanje di-blok i tri-blok kopolimera zvjezdastog i češalj oblika.

Kationska polimerizacija

U kationskoj polimerizaciji, reaktivni kationski međuproizvod, obično karbokation, sudjeluje u reakciji polimerizacije. Ovaj karbokation nastaje na aktiviranom monomeru koji obično sadrži elektron-bogati atom, poput alkilnih halogenida ili alkina. Karbokation tada privlači elektrone iz drugih monomera, stvarajući polimerni lanac. Kationska polimerizacija je osjetljiva na uvjete reakcije i zahtijeva prisutnost katalizatora kako bi se inicirala reakcija. Katalizatori za kationsku

polimerizaciju su Lewisove kiseline kao što su AlCl_3 , BF_3 i SnCl_4 . Kokatalizator je opet otapalo no ovdje se najčešće koristi voda ili izobutan.

Primjena polimera sintetiziranih ionskom polimerizacijom

Ionska polimerizacija ima nekoliko važnih primjena u industriji i znanstvenim istraživanjima kao što su: proizvodnja termoplastičnih polimera s točno kontroliranim molekularnim masama i raspodjelom molekularnih masa, proizvodnja polimernih materijala s unaprijed određenim svojstvima, poput taktičkih polimera koji sadrže specifične taktičke strukture u polimernom lancu, priprema polimera za medicinske primjene, kao što su polimerni lijekovi, nosači lijekova i implantati.

Važno je napomenuti da ionska polimerizacija zahtijeva pažljivo kontrolirane uvjete reakcije i često se koristi u naprednim istraživačkim i industrijskim postupcima, posebno tamo gdje su točnost i kontrola ključni za dobivanje željenih polimernih materijala.¹

Najrasprostranjeniji materijali nastali ionskom polimerizacijom su: poliakrilati, polimeri na bazi silikona, polieoksidi i poliuretani.

Poliakrilati su polimerni materijali dobiveni iz monomera akrilne kiseline ili njenih derivata. Ovi polimerni materijali imaju širok spektar primjene zahvaljujući svojim različitim svojstvima i jednostavnosti obrade. Poliakrilati se koriste u proizvodnji superapsorbirajućih polimernih materijala koji se često koriste u higijenskim proizvodima poput pelena, higijenskih uložaka i sredstava za kontrolu vlage, kao veziva u proizvodnji boja i lakova, pružajući dobru adheziju na različite površine, otpornost na vremenske uvjete i UV zrake, u papirnoj industriji za poboljšanje svojstava papira, uključujući jačinu, glatkoću i otpornost na vlagu, u medicini za izradu implantata, proteza i medicinskih uređaja zbog svoje biokompatibilnosti i mogućnosti prilagodbe različitim medicinskim aplikacijama te u različitim industrijskim i potrošačkim premazima kao što su premazi za podove, metalne premaze, premazi za vozila i druge zaštitne i dekorativne premaze.

Polimeri na bazi silikona, poznati i kao silikonski polimeri, su polimerni materijali s iznimnim svojstvima koja ih čine korisnima u raznim industrijama. Silikonski polimeri temelje se na strukturi silikona (silicija i kisika) i često sadrže organske skupine koje ih čine fleksibilnijima. Zbog svojih svojstava najviše se primjenjuju za izradu brtvi i ljepila, masti i maziva, premaza i impregnacije, proizvoda za njegu automobila i kozmetičkih proizvoda i raznih crijeva. Zbog svoje odlične otpornosti na toplinu, vlagu i kemikalije koriste se u građevinskoj, elektroničkoj

i automobilske industriji. Zbog svoje biokompatibilnosti i niske reaktivnosti kao i niske toksičnosti također nalaze široku primjenu u medicini i kozmetičkoj industriji.

Poliepoksid, poznat i kao epoksidna smola, je termosetni polimer koji se koristi u mnogim industrijama zbog svoje iznimne čvrstoće, izdržljivosti, adhezije i kemijske otpornosti. Epoksidne smole obično se sastoje od dvije glavne komponente - epoksidnog smolastog prekursora i tvrdila (katalizatora). Epoksidne smole koriste se za izradu jakih i trajnih ljepila koja se koriste u raznim industrijama, uključujući automobilsku industriju, proizvodnju namještaja, elektroniku i građevinarstvo, također epoksidne smole se koriste za proizvodnju protueksplozijskih premaza i zaštitnih obloga kako bi se spriječile eksplozije i smanjile ozljede. Poliepoksidni koriste se kao premazi za podove, metale, beton, drvo i ostale površine, jer pružaju izvrsnu otpornost na habanje, kemikalije i UV zrake, za izradu kompozitnih dijelova u automobilske i zrakoplovnoj industriji zbog svoje čvrstoće i male mase, što doprinosi smanjenju mase vozila i povećanju učinkovitosti. Osim u industriji poznata je primjena poliepoksidna u izradi nakita, umjetnina i dekorativnih predmeta zbog svoje prozirnosti i mogućnosti dodavanja raznih boja i efekata.

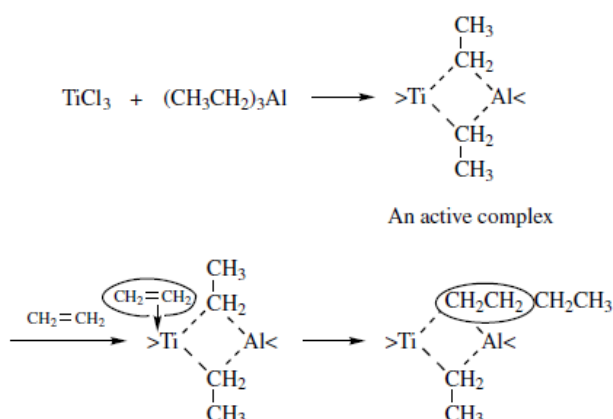
Poliuretan se može proizvesti u različitim oblicima, uključujući pjene, elastomere i tvrde plastike, što mu omogućuje široku primjenu u raznim industrijama kao što su automobilska (u proizvodnji sjedala, volana, kotače, odbijača i obloga unutrašnjosti), tekstilna (izradu đonova i potplata cipela, odjeće, jakni i kaputa s vodootpornim i vjetrootpornim svojstvima), industrija boje i lakova (premazi za zaštitu i dekoraciju raznih površina, uključujući drvo, metal i beton, ljepljivi materijali) kao i u proizvodnji poliuretanske pjene kojom se pune madraci, jastuci i namještaj zbog svoje sposobnosti prilagodbe obliku tijela i dobre toplinske izolacije.

2.1.3 Koordinacijska polimerizacija

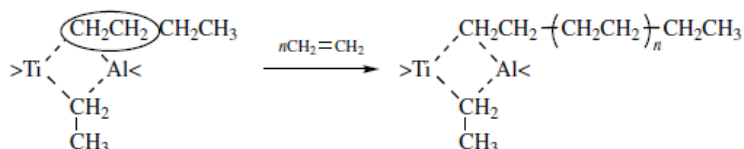
Koordinacijska polimerizacija naziva se također i stereospecifična zbog svoje glavne karakteristike da se pomoću katalizatora može upravljati u kojem smjeru će rasti lanac.¹ Ono po čemu se koordinacijska polimerizacija razlikuje od radikalske su dvije stvari: 1) produkt je linearan polimer i 2) postoji stereokemijska kontrola. Tako na primjer pri sintezi polietilena ukoliko reakcija ide radikalskim mehanizmom grananje je neizbježno jer radikali stvaraju više centara sa kojih je moguće produljiti lanac dok ukoliko reakcija ide koordinativnim mehanizmom nastaje linearan polimer jer se lanac produljuje samo u jednom smjeru. Linearan

i razgranati polimer imaju drugačija fizikalna svojstva kao što su tvrdoća, temperatura mekšanja i kristaliničnost. Pravilnim odabirom eksperimentalnih uvjeta (temperatura, vrsta otapala i katalizator) monomeri mogu polimerizirati kao izotaktički, sindiotaktički i ataktički. Katalizatori koji se koriste nazivaju se Ziegler-Natta katalizatori koji su otkriveni 1953. godine. Najčešće su to halogeniti prijelaznih metala ($TiCl_4$, $CrCl_3$, VCl_3), a u skorije vrijeme sve više su u uporabi metalocenski katalizatori. Imaju ključnu ulogu u inicijaciji i kontroli reakcije. Način na koji rade prikazan je na slici 3.

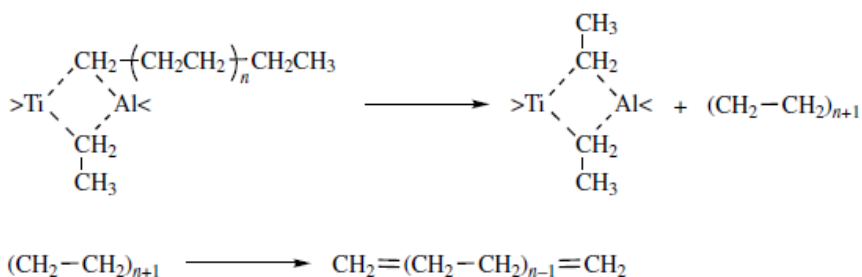
Initiation:



Propagation:



Termination:



Slika 3: prikaz načina rada katalizatora $TiCl_3$ pri koordinacijskoj polimerizaciji u stupnjevima inicijacije, propagacije i terminacije lanca

Također, ova vrsta polimerizacije često ima manji utjecaj na okoliš u usporedbi s drugim metodama polimerizacije koje mogu koristiti različite vrste katalizatora.

Primjena polimera sintetiziranih koordinacijskom polimerizacijom

Koordinacijski polimeri koji se najčešće koriste su polipropilen, polietilen, etilen propilen kopolimer (EPDM), poliizopren i polibutadien. O primjeni polipropilena i polietilena pisano je u poglavlju 2.1.3 primjena radikalskih polimera, a primjena ostalih bit će prikazana u ovome. Etilen-propilen kopolimeri, poznati kao EP kopolimeri, su vrsta elastomernih polimera koji se sastoje od etilenskih i propilenskih jedinica. Ovi kopolimeri imaju mnoge primjene u industriji zbog svojih posebnih svojstava, koja su kombinacija svojstava oba monomera. EP kopolimeri koriste se za proizvodnju fleksibilnih crijeva i cijevi zbog njihove otpornosti na visoke temperature, vlagu i kemikalije. Otpornost na oksidaciju i UV zrake čini ih pogodnim za vanjsku primjenu. Zbog navedenih svojstava su popularni i u automobilskoj industriji za brtvljenje prozora, vrata i poklopaca motora. Također se koriste za proizvodnju toplinskih izolacijskih materijala i oblaganje električnih kablova kao i izradu krovova i krovnih pokrivača. Zbog njihove čistoće i niske toksičnosti nalaze primjenu u izradi medicinskih i farmaceutskih potrepština ili pakiranju hrane za održavanje svježine.

Poliizopren je prirodni elastomerni polimer, poznat i kao prirodni gumeni lateks. Ovaj polimer je sastavljen od jedinica izoprena i ima izvrsna elastična svojstva. Važno je napomenuti da se poliizopren, kao prirodni produkt, može mijenjati i varirati u svojim svojstvima, ovisno o uvjetima uzgoja i obrade, što može utjecati na njegove primjene i kvalitetu. Također, postoji i sintetički poliizopren koji se proizvodi industrijskim postupcima, kao npr. neopren, koji ima slične karakteristike kao i prirodni poliizopren, ali ima širu primjenu u određenim situacijama. Najpoznatija primjena poliizoprena je u gumenoj industriji. Prirodni gumeni lateks koristi se za proizvodnju raznih gumeno-vulkaniziranih proizvoda, uključujući automobilske gume, biciklističke gume, cipele, sportske lopte i ostale gumene proizvode. Zahvaljujući svojoj prirodnoj ljepljivosti, poliizopren se koristi kao adheziv u proizvodnji raznih ljepljivih traka i etiketa. Zbog svoje elastičnosti i sposobnosti pružanja dobre zaštite od infekcija u medicine se koristi za izradu gumenih rukavica.

Polibutadien je vrsta sintetičkog elastomernog polimera koji se sastoji od jedinica butadiena. Ovisno o načinu polimerizacije, mogu se dobiti različite strukture polibutadiena, poput cis-1,4-polibutadiena, trans-1,4-polibutadiena i 1,2-polibutadiena, koje imaju različita mehanička

svojstva. Polibutadien ima širok raspon primjena u industriji zbog svoje elastičnosti, otpornosti na habanje i niske temperature te dobre otpornosti na ulje i kemikalije. Zbog svojih najviše se koriste u proizvodnji guma, traka za transport, sportske opreme kao što su lopte za golf, tenis ili bejzbol ili u tekstilnoj industriji za impregnaciju tkanina kako bi se postigla vodootpornost i elastičnost.

2.2. Stupnjevita polimerizacija (polikondenzacija)

Stupnjevita polimerizacija jest kondenzacijska reakcija što znači da se uz proces kondenziranja monomera u polimere oslobađa i neki nusprodukt u obliku male molekule kao što je npr. voda. Osim toga ono što razlikuje ovu vrstu reakcije od onih već nabrojanih je to što u stupnjavitoj polimerizaciji nemamo faze inicijacije, propagacije i terminacije lanca već se reakcija odvija u ovisnosti o individualnim reakcijama između funkcionalnih grupa monomera.¹ Uobičajeni primjer polikondenzacijske reakcije je esterifikacija, gdje alkohol i kiselina reagiraju zajedno uz oslobađanje vode kako bi stvorili ester. Ovaj tip reakcije može se nastaviti između više monomernih spojeva kako bi se stvorili različiti polimerni materijali s različitim svojstvima. Četiri najvažnija tipa polikondenzacije su sinteza poliestera, poliamida, poliuretana i polikarbonata.

Poliesteri nastaju reakcijom dikiseline i diola pri visokim temperaturama uz oslobađanje molecule vode. Kao alkoholni monomer najčešće se koristi etilen glikol, a kao karboksilni monomer tereftalna kiselina. Pri visokim temperaturama i uz prisutnost katalizatori monomeri se povezuju esterskim vezama uz izdvajanje molecule vode i tako nastaje visokomolekularni poliestar. Poliestar se široko koristi u proizvodnji tkanina i odjeće kao i u automobilske industriji za proizvodnju sjedala i tepiha zbog svoje izdržljivosti i otpornosti na vremenske uvjete. Zbog svoje prozirnosti, čvrstoće i mogućnosti recikliranja PET materijali se koriste za proizvodnju boca i kontejnera za različite napitke, hrane i kozmetičke proizvode kao i proizvodnju različitih folija i izolacijskih materijala.

Poliamidi su polimeri koji se sastoje od ponavljajućih amidnih jedinica u molekuli. Za sintezu poliamida potrebno je odabrati dva tipa monomera - diaminokiselinu (npr. aminokaproična kiselina) ili diamin kao amski monomer i dikarboksilnu kiselinu (npr. adipinska kiselina) kao karboksilni monomer. Monomeri se povezuju amidnim vezama uz izdvajanje molecule vode. Poliamidi, posebno najlon (poliamid 6, poliamid 6.6), koriste se za izradu čarapa, najlonskih

tkanina, odjeće i sportske opreme, u elektronici za izolaciju kabela i u medicinskim implatima i koncima za šivanje rana zbog svoje biokompatibilnosti.

Poliuretani su vrlo raznoliki materijali s širokom primjenom u mnogim industrijama zbog svoje fleksibilnosti, izdržljivosti, lakoće i prilagodljivosti u proizvodnji. Njihova svojstva mogu se kontrolirati promjenom sastava monomera i uvjeta reakcije, što omogućuje dobivanje poliuretana s različitim svojstvima za specifične primjene. Za sintezu poliuretana potrebni su monomeri koji sadrže izocijanatnu (NCO) i hidroksilnu (OH) skupinu. Najčešći izocijanati su difenilmetan diizocijanat (MDI) i toluendiizocijanat (TDI). Tokom reakcije, hidroksilne skupine u poliolu reagiraju s izocijanatnim skupinama u izocijanatu stvarajući veze nazvane uretanske veze. Poliuretanske pjene su vrlo važan produkt dobiven iz poliuretana. To uključuje fleksibilne pjene koje se koriste u madracima, jastucima i presvlakama kao za izradu ortopedskih uložaka, te krute pjene koje se koriste za izolaciju i građevinske materijale. Poliuretanski premazi koriste se u proizvodnji boja, lakova i zaštitnih premaza zbog svoje izdržljivosti i otpornosti na abraziju.

Polikarbonati su termoplastični polimeri koji se koriste za proizvodnju čvrstih i prozirnih materijala. Polikarbonat se obično proizvodi polikondenzacijskom reakcijom između diolova (obično bisfenol A) i karboksilnih kiselina, pri čemu se oslobađa molekula vode. Međutim, najčešći način proizvodnje polikarbonata uključuje reakciju bisfenol A s fosgenom. Ovaj postupak naziva se Bisfenol-A-polikarbonatni (BPA-polikarbonat) postupak. Polikarbonat se često koristi za proizvodnju prozora i krovova zbog svoje prozornosti i izdržljivosti. Oni pružaju zaštitu od UV zraka i imaju visoku otpornost na lomljenje. Zbog navedenih svojstava se koristi i u proizvodnji naočala za sunce i zaštitnih vizira. Polikarbonat se koristi za izradu medicinskih uređaja i instrumenta kao i u proizvodnji elektroničkih uređaja, kao što su mobilni telefoni, prijenosna računala i drugi kućanski aparati zbog svoje čvrstoće, sterilnosti i otpornost na toplinu i kemikalije.

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. S.F.Sun: Physical chemistry of macromolecules, second edition, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, 2004.

Slike 1,2,3: S.F.Sun: Physical chemistry of macromolecules, second edition, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, 2004.

2. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=57909> (pristupljeno 24. svibnja 2023.)
3. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1953/staudinger/biographical/> (pristupljeno 24. svibnja 2023.)