

nost kisika češće dolazi do termooksidacijske razgradnje, i to na temperaturama nižim od onih za samo termičku degradaciju. Tako, npr., polipropilen u atmosferi kisika pri 120–130 °C postaje nakon pola sata praktički neuporabljiv, a bez kisika degradacija započinje tek pri 280–300 °C.

**Fotokemijsku degradaciju** uzrokuje elektromagnetsko zračenje duljine vala <400 nm, jer je kvant zračenja dostatan za kidanje kemijske veze u glavnom lancu makromolekule. Pri tom primarni apsorberi nisu same makromolekule, nego nečistoće prisutne kao funkcionalne grupe u makromolekuli ili niskomolekulni dodaci u strukturi polimera. Starenje polimernog materijala pod utjecajem ultraljubičastog Sunčeva zračenja ubraja se u taj tip degradacije. Elektromagnetsko zračenje visokih energija ( $\gamma$ -zračenje, rendgensko zračenje) i čestično zračenje ( $\alpha$  i  $\beta$  čestice, neutroni) uzrok su tzv. *radijacijske degradacije*, što može služiti u proizvodnji polimernih materijala, jer se tim zračenjem može jednostavno kontrolirati nastajanje makroradikala koji sudjeluju u daljnim reakcijama. Fotokemijska i radijacijska degradacija neovisne su o temperaturi, a nastali makroradikali relativno su dugog vijeka. Tako, npr., makroradikali u poli(metil-metakrilatu) pri 20 °C žive nekoliko mjeseci.

**Mehanička degradacija** u praksi je najvažnija. Mehanička naprezanja u toku preradbe ili primjene polimera uzrokuju promjene u nadmolekulnoj strukturi i pucanje kemijskih veza u makromolekuli. Raspad pojedinih nadmolekulnih struktura i stvaranje novih bitno utječe na mehanička svojstva, ali su te promjene reverzibilne, dok mehanokemijske, radikalne reakcije čine to nepovratno.

Mehanička degradacija redovno je kombinirana s termičkom. To naročito dolazi do izražaja s obzirom na granično mehaničko svojstvo, čvrstoću polimera. Naime, za polimere je karakteristična izrazita ovisnost čvrstoće o temperaturi i brzini deformacije, pa uporabljivost polimernog materijala valja opisati ne samo čvrstoćom nego i trajnošću (vremenom života),  $\tau_d$ , koja izrazito ovisi o temperaturi

$$\tau_d = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT}\right), \quad (7)$$

gdje je  $\tau_0$  vrijeme reda veličine jednog titraja atoma u čvrstom stanju (približno isto za sve materijale,  $10^{-13} \dots 10^{-12}$  s),  $U_0$  energija aktiviranja elementarnog akta degradacije (energija približno jednaka energiji kemijske veze u polimerima),  $\sigma$  mehaničko naprezanje,  $\gamma$  parametar koji ovisi o strukturi materijala (uključuje i defekte u strukturi),  $R$  univerzalna plinska konstanta, a  $T$  termodinamička temperatura.

U uvjetima ponavljanja mehaničkih deformacija, a to upravo i jest najčešći način uporabe, postupno se akumuliraju degradacijske promjene u polimernom materijalu, pa se tako i postupno pogoršavaju svojstva, što se naziva umorom materijala. Mehanička degradacija u cikličkim deformacijama kombinirana je s termičkom zbog razvijanja topline i samozagrijavanja materijala.

Degradaciju polimernih materijala sprečavaju, odnosno umanjuju dodaci (antioksidansi, stabilizatori i sl.), koji terminiraju slobodnoradikalne reakcije ili apsorbiraju za makromolekule nepoželjan suvišak energije u strukturi polimera.

LIT.: F. Rodriguez, Principles of Polymer Systems. McGraw-Hill, New York 1970. — N. M. Bikales (ed.), Mechanical Properties of Polymers. Wiley-Interscience, New York 1971. — J. M. Schultz, Polymer Materials Science. Prentice-Hall, Englewood 1974. — Г. М. Бартнев, Ю. В. Зеленов, Курс физики полимеров. Химия, Ленинград 1976. — И. И. Перелечко, Введение в физику полимеров. Химия, Москва 1978. — В. Е. Гуль, В. Н. Кулзнев, Структура и механические свойства полимеров. Издательство Высшая школа, Москва 1979.

K. Adamić

**POLIMERIZACIJA**, kemijska reakcija kojom od malih molekula, monomera, nastaju visokomolekulni spojevi, polimeri (v. *Polimeri*). Ti se spojevi sastoje od linearnih, razgranatih ili umreženih makromolekula, u kojima su međusobno

povezane jednake strukturne jedinice (*meri*). Za rast linearnog polimernog lanca bitno je da je monomer bifunkcionalan, te da se u reakciji polimerizacije monomer povezuje preko svojih funkcionalnih grupa ili višestruke veze. Tako se molekule bifunkcionalnog monomera  $M$  povezuju tvoreći linearni polimerni lanac



Ako je, međutim, monomer višefunkcionalan, mogu se linearni polimerni lanci bočno povezivati i stvarati umrežene strukture.

Ako je broj mera u polimeru malen, nastaju dimeri, trimeri, tetrameri, odnosno oligomeri (polimeri koji sadrže najviše desetak mera), pa su takve tvari obično plinovi, tekućine ili krhke krutine. Međutim, čvrsti se polimeri većinom sastoje od vrlo mnogo mera. Njihov broj može biti od nekoliko desetaka pa do više stotina tisuća, a pripadna relativna molekularna masa iznosi nekoliko milijuna.

Homopolimeri sadrže samo jednu vrstu mera ( $-AAAA-$ ), a kopolimeri se sastoje od dvije vrste mera, koje mogu biti raspoređene statistički ( $-ABBABAAAABA-$ ), alternirajuće ( $-ABABABA-$ ), mogu tvoriti blok-kopolimere ( $-AAA \dots BBB \dots AAA-$ ) ili cijepljene (kalemljene, grafitirane) kopolimere, u kojima su kratke grane jedne vrste monomera bočno vezane na glavni lanac druge vrste monomera.

U ovom je članku opisana polimerizacija kao industrijski proces kojim se u kemijskoj industriji proizvode umjetne makromolekulne tvari, tj. umjetni sintetski polimeri. Najveći dio tako proizvedenih polimera ubraja se u grupu organskih polimera, izvanredno važnih tehničkih materijala, koji se upotrebljavaju u gumarskoj i tekstilnoj industriji, služe u proizvodnji lakova i boja, dijelova transportnih sredstava, za izradbu predmeta široke potrošnje, kao ambalaže itd. Organski su polimeri uz metale i silikate najvažniji materijali u građevinarstvu.

Prvi polusintetski polimeri priređeni su modifikacijom prirodnih polimera (ebonit, C. Goodyear, 1856. godine; celuloid, J. W. Hyatt, 1869. godine), a prvi sintetski polimer priredio je L. H. Baekeland 1910. godine kondenzacijom fenola i formaldehida. Pod imenom bakelit taj se polimer proizvodio za vrijeme prvoga svjetskog rata, a i danas je jedan od najvažnijih umreženih polimera. Između 1920. i 1930. godine H. Staudinger u Njemačkoj i W. H. Carothers u SAD sistematski su istraživali sintezu plastomera te su priredili prve neumrežene polimere kontrolirane strukture i velike molekularne mase. Na osnovi tih radova pokazano je da se polimeri mogu sintetizirati reakcijama koje služe za sintezu niskomolekulnih spojeva. Istraživanja poliesterifikacije i poliamidiranja dovela su do otkrića važnih sintetskih vlakana kao što su najlon (W. H. Carothers, 1935. godine) i terilen (J. R. Whinfield, 1941. godine).

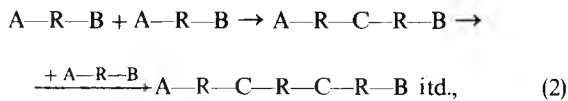
Znatan poticaj daljem razvoju kemije i tehnologije makromolekula bile su kinetičke studije adicijskih polimerizacija vinilnog tipa iniciranih slobodnim radikalima ili ionima (P. J. Flory, 1937. godine). Poznavanje mehanizma tih reakcija omogućilo je kontroliranu sintezu mnoštva polimera, među kojima su bili najvažniji polietilen niske gustoće (E. W. Faucett i R. O. Gibson, 1933. godine), poli(vinil-klorid), polistiren i poli(metil-metakrilat). Naglo širenje primjene sintetskih organskih polimera nakon drugoga svjetskog rata, uzrokovano nestašicom prirodnih materijala, bilo je omogućeno razvojem tehnologije proizvodnje monomera iz sirovina na osnovi nafte (petrokemija), zatim razvojem industrijskih procesa za proizvodnju polimera u masi, emulziji, suspenziji i u plinskoj fazi, a istodobno su se razvile djelotvorne metode za oblikovanje polimernih materijala. Na širenje primjene polimernih materijala veoma je utjecalo otkriće koordinativnih katalizatora (K. Ziegler i G. Natta, 1950. godine), što je omogućilo sintezu polietilena visoke gustoće, izotaktičkog i sindiotaktičkog polipropilena, cis-polidiena i trans-polidiena, od kojih su najvažniji cis-polibutadien i cis-polizopren (strukturni analog prirodnog kaučuka).

Poznavanje mehanizma reakcija polimerizacije i intenzivne studije odnosa između svojstava i strukture polimera doveli su u razdoblju između 1950. i 1960. godine do racionalne sinteze polimera s unaprijed određenim strukturama, stupnjem sredenosti (kristalnosti) i mehaničkim svojstvima. Na temelju tih principa razvili su se polimerni materijali (tzv. konstrukcijski inženjerski polimeri) koji se odlikuju velikom udarnom žilavošću i krutošću, a mnogi od njih zadržavaju dobra mehanička svojstva i na temperaturama 500–1000 °C.

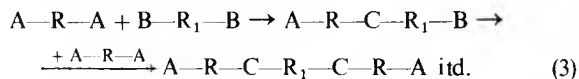
**Vrste reakcija polimerizacije.** Mnogobrojne reakcije polimerizacije kojima se sintetiziraju linearne makromolekule mogu se svrstati u dvije velike skupine: stupnjevite i lančane polimerizacije. Te se grupe reakcija međusobno razlikuju prema svom mehanizmu, što je posljedica različite strukture građe monomera.

Prema mehanizmu *stupnjevite polimerizacije* reagiraju monomeri koji sadrže funkcionalne grupe (npr. hidroksidne, karbonylne, izocijanatne, epoksidne, halidne, amino-grupe), sposobne da se s drugim takvim grupama povezuju. Pri tom mogu reagirati istovrsne molekule nekog monomera (s funkcionalnim

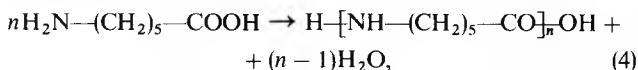
grupama A i B)



ali mnogo češće reagiraju raznovrsne molekule (molekule različitih monomera)

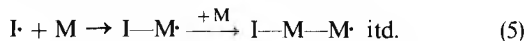


U tim reakcijama C označuje povezanost funkcionalnih grupa A i B u nastalom polimeru, i to nakon eliminacije malih molekula ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_3OH$ ), ili nakon premještanja atoma između tih grupa, što može biti popraćeno i otvaranjem prstena. Tako, npr., prema reakciji (2) polimerizira 6-aminoheksan-kiselina, koja u prisutnosti katalizatora stvara linearni poliamid (najlon 6)

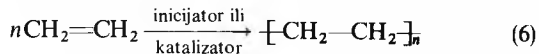


dok se, npr., prema reakciji (3) neka dikarboksilna kiselina povezuje s diaminom ili diolom. U oba se ta primjera monomeri s dvije funkcionalne grupe povezuju uz eliminaciju molekula vode stvarajući linearni polimerni lanac.

Mehanizmom *lančane polimerizacije* povezuju se monomeri u kojima bifunkcionalni karakter nije stalno izražen, već je samo latentno prisutan i mora se prvo pobuditi prikladnim inicijatorom (I). Poznato je više vrsta inicijatora, a najčešće su to tvari koje lako stvaraju slobodne radikale (I $\cdot$ )



Prema mehanizmu lančane polimerizacije sintetiziraju se danas mnogi tehnički važni polimerni materijali, kao npr. polietilen iz etilena



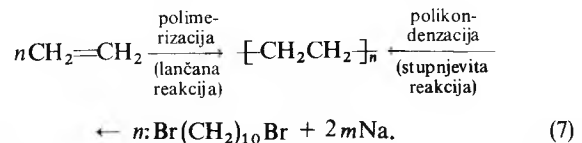
Među stupnjevitom i lančanom polimerizacijom postoje mnoge razlike. U stupnjevitom polimerizaciji sve molekulske vrste mogu međusobno reagirati bez potrebe da se prvo aktiviraju nekim inicijatorom. Istovrsne funkcionalne grupe, bilo u molekulama monomera, bilo na već stvorenim i rastućim lancima polimera, zadržavaju pri tom jednaku reaktivnost. U početku se reakcijom između monomera stvaraju oligomeri, a lanci dalje rastu povezivanjem s preostalim molekulama monomera, ali i međusobnim povezivanjem oligomera ili reakcijom oligomera i polimera. Molekulna masa polimera stalno se u toku reakcije povećava, tako da je dugo trajanje reakcije bitno za sintezu polimera velike molekulske mase. Karakteristika je stupnjevite polimerizacije da se u bilo kojem trenutku može prekinuti, da bi se kasnije mogla po potrebi nastaviti. Prosječna relativna molekulska masa linearnih polimera dobivenih stupnjevitom polimerizacijom iznosi 5000-30000.

U lančanoj polimerizaciji molekule monomera reagiraju na početku samo s inicijatorom (slobodnim radikalom ili ionom), a polimer dalje lančano raste vezanjem novih monomera na svoja aktivna radikalska ili ionska mjesta. Neaktivirane monomerne molekule međusobno ne reagiraju. Polimerni lanac raste vrlo brzo i bez prekida, pa molekulska masa u kratkom vremenu (red veličine 1 sekunda) dostiže maksimalnu vrijednost. U tom vremenu može, počevši od jednog aktivnog radikalskog ili ionskog mjesta, nastati polimerni lanac sa 2000-20000 mera, pa stoga relativna molekulska masa mnogih polimera dobivenih lančanom polimerizacijom iznosi obično od 20000 do nekoliko milijuna. Nakon gubitka aktivnog mjesta lanac prestaje rasti i ne sudjeluje više u reakciji polimerizacije. Zbog toga dugo trajanje reakcije povećava njeno iskorištenje, ali ne utječe bitno na povećanje molekulske mase.

Osim podjele polimernih reakcija na lančane i stupnjevite, kao što je to u ovom članku, često se susreće i drugačija klasifikacija, koja se, iako u principu slična, razlikuje uglavnom u definicijama i nazivima. Tako se adicijska polimerizacija

definira kao reakcija polimerizacije u kojoj se prilikom vezanja monomernih molekula ne izdvajaju male molekule drugih, jednostavnih spojeva, pa nastali polimer ima isti elementarni sastav kao i polazni monomer. Od adicijske polimerizacije razlikuje se kondenzacijska polimerizacija, u koju se po definiciji svrstavaju one reakcije polimerizacije u kojima se izdvajaju male molekule drugih spojeva.

Klasifikacija reakcija polimerizacije može biti još detaljnija, pa se tada razlikuju četiri skupine reakcija. Pod *polimerizacijom* u užem smislu razumiju se reakcije bez izdvajanja malih molekula i bez premještanja atoma pri tvorbi kemijskih veza među monomerima. *Polikondenzacija* je definirana kao povezivanje monomera uz izdvajanje malih, jednostavnih molekula, a *poli-adicija* kao povezivanje bez izdvajanja malih molekula, ali uz premještanje atoma. Posebno se razlikuju reakcije *polimerizacije koje su praćene otvaranjem prstena* u molekuli monomera sa cikličkom strukturom. S tom je podjelom u uskoj vezi i razlikovanje reakcija polimerizacije prema vrsti atoma u glavnom polimernom lancu. Naime, polimeri nastali polimerizacijom u užem smislu sadrže u svom glavnom lancu samo ugljikove atome, dok većina polimera dobivena polikondenzacijom, poli-adicijom ili otvaranjem prstena sadrži, osim ugljikovih, i heteroatome (kisikove, dušikove) u glavnom lancu. Međutim, ta podjela nije jednoznačna jer neki polimeri mogu nastati različitim reakcijama. Tako, npr., polietilen, kojemu se glavni lanac sastoji samo od ugljikovih atoma, nastaje, već prema polaznom monomeru (etilenu, odnosno dibromdekanu), i polimerizacijom (u užem smislu) i polikondenzacijom:

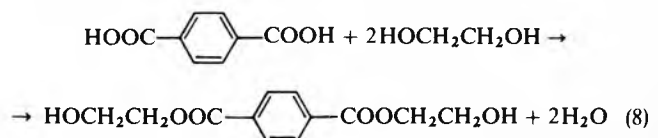


U nastavku članka opisani su pojedini tipovi stupnjevitih i lančanih polimerizacija. Sinteze nekih vrsta polimera navedene su u tom opisu samo za objašnjenje i ilustraciju različitih reakcija polimerizacije, dok se struktura i sinteza mnogih tehnički važnih polimera detaljno opisuju u članku *Polimerni materijali*.

### STUPNJEVITA POLIMERIZACIJA

Prema stupnjevitom mehanizmu, kao što je to u uvodu opisano, polimeriziraju monomeri s funkcionalnim grupama. Među mnogobrojnim reakcijama stupnjevitih polimerizacija najvažnije su 3 skupine: kondenzacijske reakcije, u kojima reagiraju funkcionalne grupe uz eliminaciju malih molekula, zatim adicije na dvostruku vezu i reakcije uz otvaranje prstena (tabl. 1). Tim se reakcijama sintetizira danas mnoštvo različitih tehnički važnih polimera kao što su poliesteri, poliamidi, poliuretani i drugi.

**Kondenzacijske reakcije uz eliminaciju malih molekula.** Razlikuje se nekoliko tipova takvih reakcija. Najbrojnije su polimerizacije u kojima su monomerni reaktanti dikarboksilne kiseline i njihovi derivati (estri, anhidridi). Reakcijama tih spojeva s dihidroksalkanima (najčešće s etilen-glikolom,  $HOCH_2CH_2OH$ ) nastaju *poliesteri*, a reakcijama s linearnim diaminima,  $H_2N(CH_2)_xNH_2$ , nastaju *poliamidi*. U tim se reakcijama oslobađaju molekule vode, odnosno, ako se polazi od estera dikarboksilnih kiselina, molekule alkohola. Tako se, npr., poznati poliester poli(etilen-tereftalat), od kojeg se proizvode kvalitetna umjetna vlakna i materijali (terilen, diolen, dakron), dobiva esterifikacijom tereftalne kiseline,  $p-HOOC_6H_4COOH$ , ili njena estera, s etilen-glikolom. Prvo reakcijom pri temperaturi 150-190°C nastaje bis(hidroksietil)tereftalat

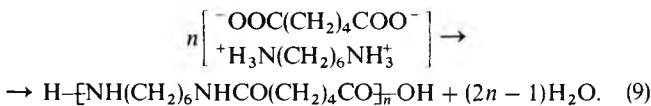


Tablica 1  
NAJVAŽNIJE VRSTE POLIMERA DOBIVENIH STUPNJEVITOM  
POLIMERIZACIJOM

Tip stupnjevite polimerizacije	Najčešći monomerni reaktanti	Povezane funkcionalne grupe u polimeru	Izlučene male molekule	Polimeri
Kondenzacijske reakcije uz eliminaciju malih molekula	Dikarboksilne kiseline + dioli	—CO—O—	H <sub>2</sub> O	Poliesteri
	ω-hidroksikarboksilne kiseline	—CO—O—	H <sub>2</sub> O	Poliesteri
	Dikarboksilne kiseline + diamini	—CO—NH—	H <sub>2</sub> O	Poliamidi
	ω-aminokarboksilne kiseline	—CO—NH—	H <sub>2</sub> O	Poliamidi
	Dikarboksilne kiseline	—CO—O—CO—	H <sub>2</sub> O	Polianhidridi
	Dianhidridi karboksilnih kiselina + diamini		H <sub>2</sub> O	Poliimidi
	Bisfenoli + fozgen	—O—CO—O—	HCl	Poli-karbonati
	Diamini + formaldehid	—NH—CH <sub>2</sub> —NH—	H <sub>2</sub> O	Aminoplasti
Adicije na dvostruku vezu	Fenoli + formaldehid		H <sub>2</sub> O	Fenolformaldehidne smole
	Diizocijanati + dioli	—O—CO—NH—	—	Poliuretani
Polimerizacije uz otvaranje prstena	Diizocijanati + diamini	—NH—CO—NH—	—	Poliurea
	Bisfenoli + epiklorhidrin	—O—	HCl	Epoksidne smole
	Ciklički eteri	—O—	—	Polieteri

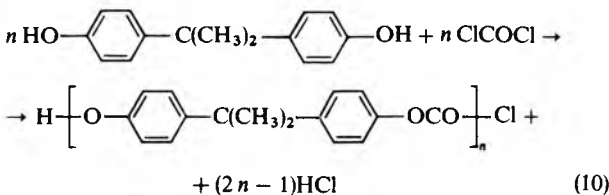
koji se zatim pri temperaturi 260 °C preesterificira u poli(etilen-tereftalat),  $H-[OCH_2CH_2OOC_6H_4CO]_n-OCH_2CH_2OH$ , uz eliminaciju etilen-glikola.

Slično tome proizvode se i poliamidi. Tako se, npr., poli(heksametilendiamin-adipat), koji je kao tehnički proizvod poznat kao najlon 6,6, dobiva polikondenzacijom adipinske kiseline,  $HOOC(CH_2)_4COOH$ , s heksametilendiaminom,  $H_2N(CH_2)_6NH_2$ . Reakcija se, zapravo, kompletira dehidratacijom stvorenog heksametilendiamonij-adipata pri temperaturi 270...300 °C



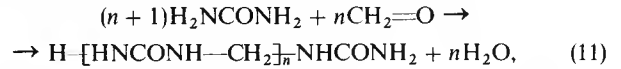
Poliesteri i poliamidi mogu se pripremiti i polikondenzacijom samo jedne vrste monomera s različitim funkcionalnim grupama. Tako se poliesteri dobivaju polikondenzacijom ω-hidroksikarboksilnih kiselina, a poliamidi polikondenzacijom ω-aminokarboksilnih kiselina, kao što je prikazano reakcijom (4).

U poliesteru valja ubrojiti i polikarbonate. Proizvode se kondenzacijom dvovalentnog fenola, najčešće 2,2-bis(p-hidroksifenil)propana, s fozgenom u prisutnosti baze (piridin, natrij-hidroksid) za vezanje izlučenog klorovodika



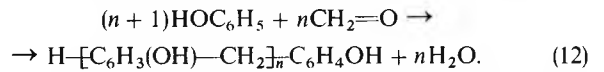
Među kondenzacijskim polimerizacijama uz izdvajanje malih molekula ističu se reakcije s formaldehidom, kojima se proizvode aminoplasti i fenolformaldehidne smole.

Aminoplasti nastaju reakcijom amina, rjeđe amida, s formaldehidom. Od amina se najčešće upotrebljava karbamid, anilin i melamin. Tako, npr., u reakciji karbamida s formaldehidom prvo nastaju linearne makromolekule



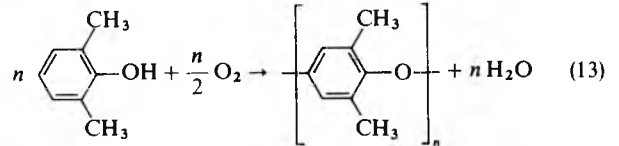
koje u daljoj reakciji s formaldehidom tvore među sobom metilenske mostove i tako se umrežuju u netopljiv i netaljiv polimer.

Pri likom nastajanja fenolformaldehidnih smola kondenzacijom formaldehida s fenolima, također se izdvajaju molekule vode. Međutim, u reakciju ne stupaju hidroksidne grupe fenola, već se zbiva aromatska supstitucija u položajima orto i para

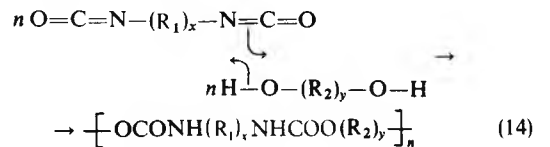


Variranjem omjera reaktanata mogu se dobiti linearne ili razgranate makromolekule, koje otvrdnjuju u čvrstu masu zagrijavanjem, ponekad uz dodatak sredstava za umrežavanje.

I oksidativna kondenzacija ubraja se u stupnjevite polimerizacije. Tako se dobiva poli(fenilen-oksidi) reakcijom 2,6-dimetilfenola s kisikom uz bakrene katalizatore



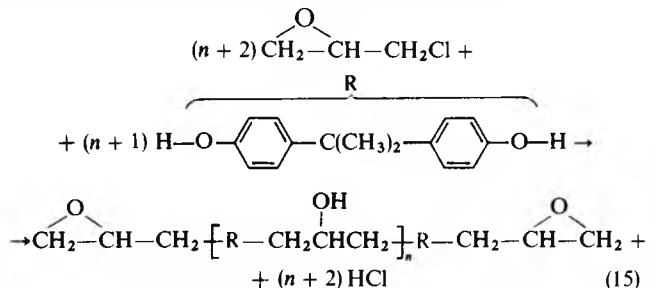
Adicije na dvostruku vezu. Druga veća skupina stupnjevutih polimerizacija jesu reakcije adicije na dvostruku vezu. Monomerni reaktanti s dvostrukom vezom jesu diizocijanati,  $O=C=N-R-N=C=O$ , a na njih se adiraju spojevi s najmanje dva aktivna vodikova atoma, najčešće poliesteri i polieteri sa slobodnim hidroksidnim grupama. Tom se vrstom reakcija polimerizacije dobivaju poliuretani, vrlo kvalitetni i široko primjenjivani polimeri. Tako se, npr., adicijom diola na diizocijanate dobiva linearni poliuretan:



Poliuretani se mogu umrežiti dodatkom vode, koja s diizocijanatom stupa u reakciju, pa amini nastali nakon oslobađanja ugljik(IV)-oksida povezuju pojedine poliuretanske lance.

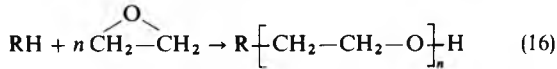
Polimerizacije uz otvaranje prstena primjenjuju se u proizvodnji epoksidnih smola i nekih drugih polietera.

Epoksidne smole pripravlja se kondenzacijom epiklorhidrina s dvovalentnim alkoholima, obično s bisfenolima. Pri tom hidroksidne grupe alkohola mogu reagirati s bilo kojom od dviju različitih funkcionalnih grupa epiklorhidrina, jednom oslobađajući molekule klorovodika, a drugi put povezujući se s oksiranskom grupom uz otvaranje prstena (v. Epoksidi, TE 5, str. 345). Tako reakcijom epiklorhidrina s 2,2-bis(p-hidroksifenil)propanom nastaje prvo linearni pretpolimer



koji se zatim preko svojih slobodnih hidroksidnih ili oksiran-skih grupa umrežuje esterifikacijom s karboksilnim kiselinama ili adicijom različitih prikladnih reagensa.

Od polietera koji se dobivaju polimerizacijom uz otvaranje prstena poznati su i poli(alkilen-oksidi). Poli(etilen-oksidi) nastaje katalitičkom polimerizacijom etilen-oksida uz neki startni spoj s aktivnim vodikovim atomima (RH). U prisutnosti Lewi-sovih baza kao katalizatora nastaje polimer dosta niske molekule mase stupnjevitim mehanizmom



Međutim, visokomolekulni poli(etilen-oksidi) može se dobiti polimerizacijom na površini katalizatora za heterogenu katalizu, a pretpostavlja se da je takva polimerizacija lančanog mehanizma.

### LANČANA POLIMERIZACIJA

Lančano se polimeriziraju mnogi nezasićeni monomeri, u prvom redu alkeni i dieni, dakle spojevi s latentnim bifunkcionalnim karakterom, kao što je to prikazano u uvodu (reakcija 5). Molekule takvih spojeva potrebno je prvo pobuditi i uvesti aktivni centar, koji će zatim omogućiti dalju lančanu reakciju. To se redovito postiže dodatkom prikladnih inicijatora ili katalizatora. Takvih tvari s pobudnim i katalitičkim djelovanjem na reakcije polimerizacije ima više, a mogu se svrstati u četiri grupe: tvari koje stvaraju slobodne radikale, kationski katalizatori, anionski katalizatori i koordinativni katalizatori ili inicijatori. Prema tipu inicijatora, odnosno katalizatora, razlikuju se i pojedine vrste lančanih polimerizacija. Mnogi se polimeri mogu sintetizirati primjenom i više od jedne vrste lančane polimerizacije (tabl. 2).

Tablica 2  
NAJVAŽNIJE VRSTE POLIMERA DOBIVENIH LANČANOM POLIMERIZACIJOM<sup>1</sup>

Monomeri	Tip lančane polimerizacije				Polimeri
	radi-kalski	kation-ski	anion-ski	koordinativni	
Etilen	+	+	+	+	Polietilen
$\alpha$ -olefini	+	+	+	+	Poliolefini
1,1-dialkilolefini		+			Poliolefini
1,3-dieni	+	+	+	+	Polidieni
Stiren, $\alpha$ -metilstiren	+	+	+	+	Polistiren, supstituirani polistiren
Halogenirani olefini	+				Halogenirani poliolefini
Akriлати, metakriлати	+	+	+		Poliakriлати, polimetakriлати
Akilonitril	+		+		Poliakilonitril
Vinilni esteri	+		+		Poli(vinil-ester)
Vinilni eteri		+		+	Poli(vinil-eter)
N-vinilkarbazol	+	+			Poli(N-vinilkarbazol)
N-vinilpirolidon	+	+			Poli(N-vinilpirolidon)
Formaldehid		+	+		Polioksimetilen
Tetrahidrofuran		+			Poli(tetrahidrofuran)
Etilen-oksidi		+	+		Poli(etilen-oksidi)
Propilen-oksidi		+	+		Poli(propilen-oksidi)

+ Označeni tip polimerizacije prikladan je za sintezu polimera iz pripadnog monomera.

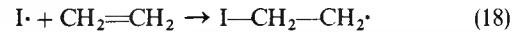
**Radikalna polimerizacija**, vrsta lančane reakcije u kojoj kao inicijatori služe slobodni radikali, najbolje je proučena i od najvećeg je praktičnog značenja, jer se tom vrstom polimerizacije dobiva većina današnjih tehnički važnih polimernih materijala kao što su polietilen niske gustoće, polistiren, poli(vinil-klorid), poliakilonitril, poli(metil-metakrilat), poli(vinil-acetat) stiren-butadienski kaučuk, stiren-akilonitrilni kopolimer i drugi. Kao i tokom ostalih vrsta lančanih polimerizacija, tako i tokom

radikalne polimerizacije može se razlikovati nekoliko elementarnih reakcija: iniciranje, rast (propagacija), prijenos lančane reakcije i završetak reakcije (terminacija).

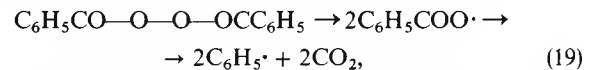
*Iniciranje* je početni stupanj u reakciji lančane polimerizacije i sastoji se od termičke ili fotokemijske razgradnje molekule inicijatora ( $I_2$ )



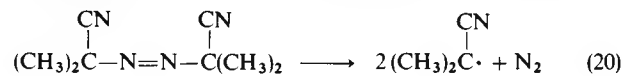
i reakcije nastalog slobodnog radikala s molekulom monomera. Pri tom se slobodni radikal veže na ugljikov atom dvostruke veze (npr. u etilenu) ostavljajući na njenoj drugoj strani slobodni elektron



Kao inicijatori najviše se upotrebljavaju peroksidi, hidroperoksidi, alifatski azo-spojevi i diazo-spojevi. Tako, npr., benzoil-peroksid termičkom razgradnjom stvara fenilne slobodne radikale

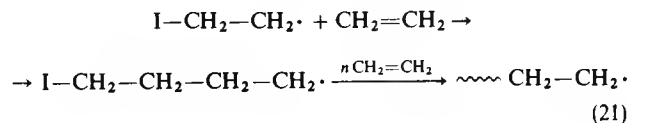


a azobisisobutironitril daje izobutironitrilne slobodne radikale



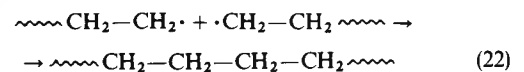
Valja spomenuti da se iniciranje pri polimerizaciji nekih monomera može postići i bez primjene inicijatora. To uključuje iniciranje djelovanjem topline, ultraljubičastog, rendgenskog ili ionizirajućeg zračenja te iniciranje elektrolizom. Tako, npr., polimerizacija stirena započinje termički. Djelovanjem topline molekule stirena reagiraju međusobno, što je također popraćeno stvaranjem slobodnih radikala. Polimerizacija inicirana djelovanjem zračenja primjenjuje se za otvrdnjivanje lakova (v. *Lakovi i boje*, TE 7, str. 457), a postoji i mogućnost izravnog prekrivanja limova polimernim materijalom iz otopine monomera koji polimerizira nakon pobude elektrolizom.

*Rast* (propagacija) lanca sljedeći je stupanj lančane polimerizacije. Radikali nastali reakcijom inicijatora s molekulom monomera adiraju sve nove i nove molekule monomera i grade lanac makromolekule, zadržavajući pri tom karakter slobodnog radikala na rastućem kraju lanca

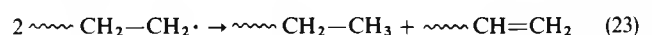


pri čemu je valovitom crtom predstavljen dugi polietilenski lanac nastalog makroradikala.

*Završetak lančane reakcije* (terminacija) nastupa kao posljedica međusobne reakcije makroradikala, u kojoj se njihov radikalni karakter gubi i oni se pretvaraju u stabilne makromolekule. Prema svom mehanizmu završetak lančane reakcije može biti dvojak: kombiniranje i disproporcioniranje. Kombiniranjem se makroradikali izravno povezuju u makromolekulu dvostruke mase



dok se prilikom disproporcioniranja atom vodika prenosi s jednog makroradikala na drugi uz nastajanje zasićene i nezasićene makromolekule



*Prijenos lančane reakcije*. Prilikom radikalne polimerizacije može makroradikal reagirati ne samo s molekulama monomera (i pri tome rasti) već i s molekulama drugih prisutnih tvari kao što je otapalo, inicijator, već stvoreni polimer ili neka tvar namjerno dodana upravo u tu svrhu. Pri tom se atom vodika



rizacije nisu mogli prevesti u polimere. To je ujedno omogućilo industrijsku proizvodnju važnih polimernih materijala kao što su polipropilen, cis-polidieni i trans-polidieni (u prvom redu poliizopren i polibutadien) te polietilen visoke gustoće. Za razliku od ostalih vrsta lančanih polimerizacija, u kojima se aktivno reakcijsko mjesto (radikalско ili ionsko) već prilikom iniciranja premješta na monomer i kasnije se stalno nalazi na kraju rastućeg lanca, za vrijeme koordinativne lančane polimerizacije aktivno je mjesto stalno vezano uz katalizator, pa se nove monomerne molekule ugrađuju između katalizatora i rastućeg lanca. S tim je u vezi karakteristično da se mehanizmom koordinativne polimerizacije mogu sintetizirati stereoregularni polimeri. Takvi polimeri pravilne prostorne strukture skloni su kristalizaciji, što nekima od njih daje vrlo vrijedna tehnička svojstva.

Od koordinativnih katalizatora vrlo je poznat kompleksni spoj titan-klorida i alkilaluminija. Međutim, mehanizam koordinativne polimerizacije pomoću tog katalizatora nije posve jasan. Vjeruje se da molekula monomera reagira s katalizatorom tako što se najprije  $\pi$ -elektroni njene dvostruke veze koordinativno povezuju s nepopunjenim *d*-orbitalama titanova atoma, a zatim se aktivirana monomerna jedinica umeće između katalizatora i zadnjeg mera rastućeg polimernog lanca. Rast lanca terminira se inaktiviranjem katalizatora spojevima s aktivnim vodikom (voda, alkohol).

Uz Ziegler-Nattine katalizatore mogu se koordinativno polimerizirati etilen,  $\alpha$ -olefini (kao propilen, 1-buten, 4-metil-1-penten, vinilcikloheksan), stiren i dieni (kao butadien i izopren). Polarni monomeri kao vinil-acetat, vinil-klorid, akrilati i metakrilati polimerizirani su također uz Ziegler-Nattine katalizatore, ali ne koordinativnim, nego radikalnim ili ionskim mehanizmom.

### PROCESI POLIMERIZACIJE

Opisana podjela reakcija polimerizacije na stupnjevite i lančane temelji se uglavnom na kemijskom karakteru reagirajućih monomera i na mehanizmu njihove međusobne interakcije. Međutim, reakcije polimerizacije mogu se klasificirati i prema načinu na koji se one provode u praksi u industrijskom mjerilu. Bitan je pri tom reakcijski medij, pa se razlikuju sljedeći procesi polimerizacije: *polimerizacija u masi*, prilikom koje polimerizira čisti monomer u nerazrijeđenom tekućem ili plinovitom stanju; *polimerizacija u otopini*, u kojoj je monomer otopljen u nekom nepolimerizirajućem otapalu; *polimerizacija u suspenziji*, u kojoj se monomer dispergira u obliku kapljica u vodi; *polimerizacija u emulziji*, prilikom koje je monomer dispergirani u mnogo manje čestice u emulziji s vodom.

Za proizvodnju nekog određenog polimera pretežno se primjenjuje samo jedan, najprikladniji od navedenih industrijskih procesa polimerizacije, iako je sinteza često moguća i primjenom drugih procesa (tabl. 3). Izbor jednog od njih ovisi u prvom redu o vrsti i svojstvima monomera, ali i o svojstvima budućeg polimera, o njegovoj namjeni i upotrebi. U obzir se uzimaju i karakteristike pojedinih procesa, njihove dobre i loše strane u specifičnim uvjetima. Tako je, npr., polimerizacija u masi relativno jednostavna i daje vrlo čiste produkte, ali joj je loša strana što se razvijena toplina teško odvodi i što je, prilikom velike konverzije, raspodjela molekularnih masa u polimeru neželjeno široka. U ostalim trima procesima polimerizacije, u otopini, suspenziji i emulziji, razvijena se toplina mnogo lakše kontrolira i odvodi, a polimer se često može primijeniti izravno u stanju i mediju u kojemu je nastao, dakle bez izolacije i čišćenja. Međutim, ako nastali polimer treba odvojiti u suhom i čistom stanju, ispoljavaju se loše strane tih triju procesa: teškoće u čišćenju i izolaciji iz reakcijskog medija, onečišćenje polimera stabilizatorima suspenzije, emulgatorima i drugim tvarima, povećani troškovi zbog sušenja i granuliranja itd.

Industrijska polimerizacija može biti diskontinuirana ili kontinuirana. Reaktori za diskontinuiranu polimerizaciju obično su skuplji i mnogo se vremena troši na njihovo šaržiranje, zagrijavanje, uklanjanje produkta i čišćenje. Kontinuirani reaktori mnogo su manjeg reakcijskog volumena, što bitno smanjuje investicijske troškove. Njihova je prednost i u tome što se

mogu proizvoditi različiti tipovi polimera u manjim količinama. Međutim, prilikom izbora procesa treba imati na umu da se svojstva polimera sintetiziranih diskontinuirano, odnosno kontinuirano, mogu ponekad razlikovati.

Tablica 3  
INDUSTRIJSKI PROCESI PROIZVODNJE NAJVAŽNIJIH POLIMERA

Mehanizam polimerizacije	Polimer	Industrijski proces polimerizacije*			
		u masi	u otopini	u suspenziji	u emulziji
Stupnjeviti	Poli(etilen-tereftalat)	A			
	Najlon 6		A		
	Najlon 6,6	A**	B		
	Polikarbonat		A		
	Melaminske smole		A		
	Fenolformaldehidne smole		A		
	Poliuretani		A		
	Epoksidne smole	A***			
Poli(etilen-oksidi)	A				
Lančani	Polietilen	A	B	B	B
	Polipropilen		A		
	Etilen-propilen-dien, terpolimer		A		
	Poliizopren		A		
	Polistiren	A	B	A	B
	Akilonitril-butadien-stiren, terpolimer				A
	Poli(vinil-klorid)	A	B	A	B
	Poliakrilati	A	A	B	B
	Klorirani polieteri		A		
	Poliacetali	A		B	
Poli(vinil-acetat)	B	B	B	A	

\* A uobičajeni, B mogući industrijski proces polimerizacije.

\*\* Reakcija započinje u vodenoj otopini; u toku polimerizacije uklanja se voda i reakcija se nastavlja u masi.

\*\*\* Pretpolimerizacija se odvija u lužnatoj vodenoj otopini, a umrežavanje u masi.

Među svim industrijskim polimerizacijskim procesima emulzijska polimerizacija pokazuje općenito najbolje rezultate jer je brza, lako se regulira i daje polimere velike molekularne mase s uskom raspodjelom. Tako se između ostalih proizvodi mnoštvo važnih kopolimera akrilonitrila, butadiena i stirena, pa je to svakako jedna od najvažnijih metoda polimerizacije i primjenjuje se uvijek kad je to moguće.

**Polimerizacija u masi.** Polimerizacija u masi najjednostavnija je i najstarija metoda sinteze polimera, a sastoji se u polimerizaciji tekućeg, nerazrijeđenog monomera koji sadrži inicijatore, regulatore prijenosa lančane reakcije i aktivatore. U usporedbi s ostalim metodama polimerizacije njene su prednosti što su potrebni uređaji i oprema relativno jednostavni, reakcija je također jednostavna, brza i daje velika iskorištenja, nastali polimeri vrlo su čisti, dobivaju se iz reakcijske smjese u obliku u kojemu se mogu izravno preradivati ili oblikovati.

Polimerizacija u masi može biti homogena ili heterogena, već prema tome da li polimer ostaje otopljen u tekućem monomeru ili precipitira za vrijeme reakcije. Polimerizacija u masi prikladna je za sintezu polimera poliadicijom ili polikondenzacijom, ali u principu svi nezasićeni ili ciklički monomeri sposobni da polimeriziraju mogu polimerizirati u masi.

Polimerizacija nezasićenih monomera vrlo je egzotermna reakcija. Prilikom propagacije kida se dvostruka veza i nastaju dvije jednostruke, pa se tada razvija toplina 40-125 kJ/mol. Ako se ta toplina ne odvodi dovoljno brzo, temperatura reakcijske smjese brzo raste, što može dovesti i do eksplozije. Kako je i toplinska vodljivost polimera malena, potrebno je precizno kontrolirati temperaturu i razvijenu toplinu odvoditi. To nije uvijek jednostavno, osobito prilikom polimerizacije velikih količina monomera u industrijskom mjerilu.

Za razliku od adicijske polimerizacije taj se problem ne pojavljuje za vrijeme kondenzacijske stupnjevite polimerizacije u masi. Ta je reakcija slabo egzotermna, pa čak i na temperaturi 200 °C i bez miješanja nema opasnosti od spontanog pregrijavanja. Zbog toga se polimerizacija u masi često primjenjuje u industrijskoj proizvodnji kondenzacijskih polimera.

Većina polimerizacija u masi inicira se peroksidima ili azo-spojevima kao izvorima slobodnih radikala i inicijatorima radikalne lančane reakcije. Stvaranje slobodnih radikala iz tih spojeva ovisno je o temperaturi. Tako je, npr., za nastajanje slobodnih radikala iz kalij-persulfata potrebna temperatura 40...80 °C, za benzoil-peroksid 60...90 °C, za acetil-peroksid 40...50 °C, za kumen-hidroperoksid 50...100 °C, za *t*-butil-peroksid 80...150 °C, za azobisisobutironitril 30...100 °C, a za *t*-butil-perbenzoat 90...100 °C. Radikalne polimerizacije imaju veliku energiju aktivacije (za većinu uobičajenih inicijatora oko 125 kJ/mol) i jako ovise o temperaturi, dok energija aktivacije za iniciranje ionskih polimerizacija iznosi svega 17...42 kJ/mol, pa su te polimerizacije slabo ovisne o temperaturi i obično se provode na niskim temperaturama.

Polimerizacija nezasićenih spojeva s niskim konverzijama kinetički je u pravilu prvog reda s obzirom na koncentraciju monomera. Međutim, reakcija pri višim konverzijama gotovo uvijek odstupa od kinetike prvog reda. Prilikom polimerizacije mnogih monomera uz konverziju veću od 30% brzina se polimerizacije i molekularna masa povećavaju. Ta se pojava naziva *gel-efektom* ili Trommsdorffovim efektom, a reakcija je u toj fazi autokatalizirana. Gel-efekt je neovisan o inicijatoru i nastaje zbog povećanja viskoznosti reakcijske smjese. Kao posljedica toga smanjuje se pokretljivost polimernih lanaca, pa se usporava njihova terminacija. Zbog toga reakcijska smjesa sadrži više slobodnih radikala i povećava se brzina reakcije i temperatura, što još više otežava odvođenje topline reakcije. Osim toga, zbog usporene terminacije prosječno je trajanje života rastućih lanaca duže, pa se molekularna masa povećava.

Da se dobije uvid u tok polimerizacije, prati se konverzija monomera u polimer. Pri tom se primjenjuju različite metode, koje omogućuju kontinuirano mjerenje promjene nekog od karakterističnih svojstava, npr. mjerenje promjene gustoće, viskoznosti, indeksa loma, dielektrične konstante, tlaka para ili optičke rotacije. Stupanj konverzije može se odrediti i gravimetrijski, izdvajanjem dijela reakcijske smjese i vaganjem polimera, ili određivanjem preostalog monomera. Među tim je metodama najprikladnija dilatometrija, koja se temelji na određivanju kontrakcije volumena zbog razlike u gustoći monomera i polimera. Tako, npr., volumna kontrakcija na temperaturi 25 °C za 100%-tnu konverziju stirena iznosi 16,19%, za vinil-acetat 22,06%, za metilmetakrilat 22,50%, a za izopren 25,0%. Tom se metodom mogu primijetiti konverzije i manje od 1%.

Stiren je jedan od monomera koji se industrijski najčešće polimerizira u masi, pa opis provedbe njegove polimerizacije može poslužiti kao primjer te vrste sinteza (v. *Polimerni materijali*).

Diskontinuirani proces polimerizacije u masi primjenjuje se samo kad se polimer može prirediti u željenom obliku pogodnom za primjenu. Tako se, npr., polimerizira metilmetakrilat. Nastali se polimer odlikuje izuzetnom optičkom čistoćom, otpornošću prema starenju i atmosferilijama, pa se diskontinuiranom polimerizacijom u masi pripravlja u obliku ploča, šipki ili cijevi.

**Heterogena polimerizacija u masi.** Kinetika polimerizacije vinilnih monomera u kojima je polimer netopljiv, potpuno je različita od standardne polimerizacije u masi. Najbolje su proučene heterogene polimerizacije vinil-klorida i akrilonitrila. Brzina polimerizacije vinil-klorida povećava se dok se ne postigne 40% konverzije uz precipitiranje polimera. Molekularna je masa praktički neovisna o koncentraciji inicijatora i o postotku konverzije. Taj se fenomen može objasniti predodžbom prema kojoj makroradikali prenose svoju lančanu aktivnost na terminirane polimere. Tako nastaju nepokretni radikali na površini polimernih čestica. U skladu s tom predodžbom ubrzanje polimerizacije proporcionalno je površini polimernih čestica.

Primjeri industrijske polimerizacije u masi jesu polimerizacija vinil-klorida i sinteza alternirajućih kopolimera vinil-etera i anhidrida maleinske kiseline.

**Polimerizacija plinovitih monomera u masi.** Polimerizacija u plinskoj fazi obično se provodi pod visokim tlakom. Najvažniji industrijski proces toga tipa je visokotlačna polimerizacija etilena (v. *Polimerni materijali*).

U razdoblju nakon 1960. godine razvijeni su industrijski procesi za proizvodnju polietilena visoke gustoće u plinskoj fazi, što je povezano s otkrićem visokoaktivnih kromnih katalizatora na nosaču. Ti se katalizatori odlikuju velikom djelotvornošću (600 kg polietilena na 1 g kroma) i izvanredno velikom selektivnošću, tako da nije potrebno uklanjati ostatke katalizatora iz polimera. Proces je tehnički vrlo jednostavan: etilen se šaržira u reaktor zajedno s katalizatorom, a struja plina održava čestice katalizatora i polietilena u lebdećem stanju; reciklirani plin hladi se zrakom, dok se nastali polietilen odvodi kontinuirano u obliku suhog praškastog proizvoda.

**Polimerizacija u otopini.** Za provedbu homogene polimerizacije u otopini moraju monomer, inicijator i polimer biti topljivi u odabranom otapalu. Prilikom izbora otapala treba paziti da ono što manje utječe na brzinu polimerizacije i na prijenos lančane aktivnosti. Kako otapalo ipak često djeluje kao strana tvar na koju se lančana aktivnost prenosi, to se polimerizacijom u otopini općenito dobiju polimeri relativno nižih molekularnih masa. Razvijena toplina reakcije obično je niža zbog manje koncentracije monomera, a i lakše se odvodi od topline razvijene polimerizacijom u masi. Tako se, npr., toplina reakcije često uklanja time što se upotrebljava otapalo koje vrijee uz uvjete polimerizacije. Najčešća su otapala benzen, toluen, kerozen, cikloheksan, heptan i voda. Polimerizacija u otopini primjenjuje se u prvom redu kad se otopina polimera može izravno upotrijebiti bez uklanjanja otapala, jer je to skup i tehnički složen proces.

**Polimerizacija u suspenziji.** Tom se vrstom radikalne polimerne reakcije polimerizira monomer suspendiran u vodi. Tekući monomer, koji je u vodi netopljiv, prvo se dispergira u vodi uz intenzivno miješanje, kontrolu temperature i dodatak malih količina površinski aktivnih tvari. Pri tom se ne radi o koloidnom raspršenju, već se monomer razbija u sitne, okrugle kapljice veličine 0,1...1 mm. Suspenzija se tokom polimerizacije i dalje miješa, jer bi prekidom miješanja kapljice monomera koagulirale i suspenzija bi se zbog razlike u gustoći monomera i vode razdvojila i nestala. Brzina miješanja podešava se tako da se uspostavi stabilna suspenzija, a ovisi u prvom redu o vrsti monomera te o obliku reaktora i mješala.

Polimerizacija započinje dodatkom inicijatora u suspenziju. Obično su to peroksidni inicijatori topljivi u monomeru. Tako se, zapravo, odvija polimerizacija u masi unutar svake suspendirane kapljice. Kako polimerizacija napreduje do otprilike 20% konverzije monomera u polimer, kapljice monomera s otopljenim polimerom postaju viskoznije i ljepljivije. Da bi se spriječilo njihovo udruživanje i da bi se suspenzija održala postojanom, potrebno je, osim miješanja, dodavati i koloidne tvari za njenu stabilizaciju. Ti zaštitni koloidi obično su u vodi topljivi polimeri kao metilceluloza, želatina, agar, pektin, poli(vinil-alkohol), poliakrilati ili vrlo usitnjeni, u vodi netopljivi minerali (glina, talk, kalcij-fosfat, barij-sulfat). Osim zaštitnih koloida, obično se dodaju i u vodi topljivi fosfati koji snižuju površinsku napetost i stabiliziraju vrijednost pH.

Daljim napredovanjem polimerizacije i povećanjem konverzije kapljice se pretvaraju u tvrde kuglice polimera s otopljenim preostalim monomerom. Po dovršenoj polimerizaciji preostali se monomer uklanja u vakuumu ili destilacijom s vodenom parom, a polimerne se kuglice nakon centrifugiranja prema potrebi peru i suše. Dimenzije polimernih kuglica ovise o mnogo faktora, među kojima su vrste monomera i zaštitnog koloida, oblik reaktora, način miješanja itd. Da bi se dobio ujednačeni proizvod, često se nekoliko šarži polimera miješa prije granuliranja i dodavanja potrebnih aditiva.

Većina polimerizacija u suspenziji provodi se diskontinuirano, ali su u posljednje vrijeme razvijeni i kontinuirani po-

stupci. Reaktori za polimerizaciju u suspenziji (sl. 1) obično su građeni od poliranog nerđajućeg čelika ili emajliranog željeza. Bitno je pri tom da unutrašnja površina reaktora ne omogućuje lijepljenje polimera na stijenke. Napredovanje reakcije konverzijom monomera u polimer može se pratiti mjerenjem gustoće, utroška energije potrebne za miješanje, potrošnje rashladne vode i sl. Kontrola i regulacija temperature u reaktoru vrlo je važna jer o temperaturi ovisi, između ostalog, topljivost zaštitnog koloida, adsorpcija stabilizatora na kapljice i veličina polimernih čestica.



Sl. 1. Postrojenje za polimerizaciju u suspenziji

Polimerizacija u suspenziji ujedinjuje dobre strane polimerizacije u masi i u emulziji. Njene su glavne prednosti dobar prijelaz topline, relativno jednostavna regulacija temperature i mogućnost regulacije veličine čestica unutar dosta uskih granica. Osim toga, u usporedbi s polimerizacijom u emulziji, polimer je mnogo čistiji, jer se tvari potrebne za održavanje suspenzije dodaju u vrlo malim količinama. Osnovni je problem suspenzijske polimerizacije formiranje što je moguće jednoličnijih kapljica monomera u vodenoj fazi i sprečavanje njihova sljepljivanja za vrijeme polimerizacije.

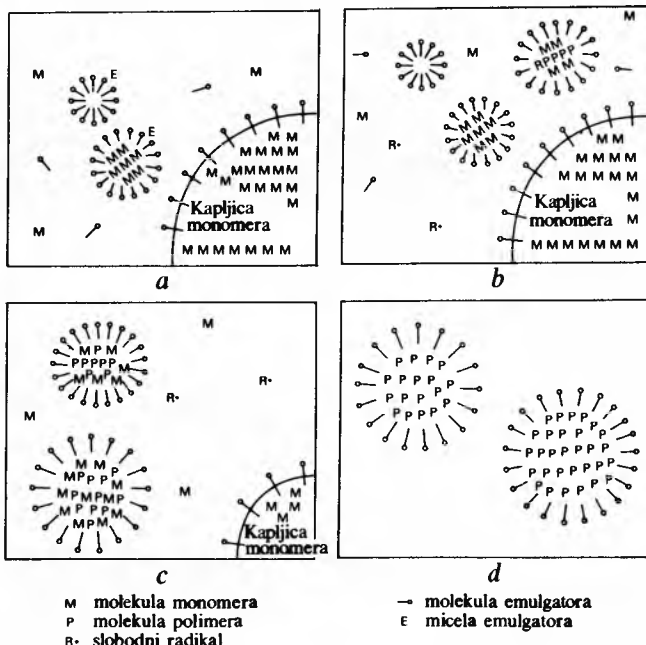
Polimeri koji se najčešće proizvode polimerizacijom u suspenziji jesu poli(vinil-klorid), poli(vinil-acetat), poli(viniliden-klorid), poliakrilati i polistiren.

**Polimerizacija u emulziji.** Ta je vrsta polimerizacije svakako jedna od najvažnijih i velike se količine različitih polimera i kopolimera tako sintetiziraju. Njene su prednosti velika brzina polimerizacije, laka regulacija temperature i velika prosječna molekularna masa polimera. Međutim, zbog mnogih dodataka proizvedeni polimeri nisu tako čisti kao oni dobiveni polimerizacijom u masi.

Tekući monomer, koji ne smije biti topljiv u vodi, prvo se emulgira u vodi pomoću prikladnog emulgatora (v. *Emulgiranje*, TE 5, str. 314), koji se, s obzirom na monomer, dodaje u količini 0,2-1%. Kao emulgatori mogu se upotrijebiti mnoge površinski aktivne tvari (v. *Detergenti*, TE 3, str. 248). To su najčešće anionaktivne tvari (sapuni natrija, kalija i amonija, natrijske soli sulfonskih kiselina sa 10-16 ugljikovih atoma), zatim kationaktivne tvari (npr. cetilamin-hidroklorid) i neionski emulgatori (dugolančani alkoholi ili fenoli alkilirani poli(etilen-oksikom)). Osim emulgatora obično se dodaju i ugušćivači kao natrij-pirofosfat ili natrij-polifosfat.

Omjer vode prema monomeru u početnoj emulziji iznosi 2:1 do 1:1. Za razliku od polimerizacije u suspenziji, za koju se monomer suspendira u vodi u obliku čestica veličine kapljica, prilikom polimerizacije u emulziji monomer je dispergirani u vrlo sitne čestice (kapljice) koloidnih dimenzija (0,05-0,15  $\mu\text{m}$ ). Međutim, bitna je razlika između tih dviju reakcija što se u suspenziji polimerizacija odvija unutar kapljica monomera, dok se u emulziji polimerizacija provodi u vodenoj fazi, unutar čestica koje nastaju udruživanjem molekula emulgatora. Naime, u razrijeđenoj vodenoj otopini molekule emulgatora stvaraju

agregate nazvane micelama, koje sadrže oko 100 molekula i približno su sferičnog oblika, a hidrofobni dio svake molekule orijentiran je prema središtu micela. Prosječni je promjer micela 5 nm. Dodavanjem u vodi netopljivog monomera kao što je stiren, vinil-klorid, butadien i drugi, uz miješanje, stvara se emulzija monomera u vodi. Monomer je dispergirani u obliku kapljica promjera oko 1  $\mu\text{m}$  stabiliziranih molekulama emulgatora. Mala količina monomera (obično oko 1%) otapa se u micelama emulgatora koje tada nabubre na približno dvostruki volumen. Prema tome, prije polimerizacije emulzija sadrži slobodne micela emulgatora, nabubrene micela emulgatora s otopenim molekulama monomera, kapljice monomera stabilizirane molekulama emulgatora te neznatne količine slobodnih molekula monomera i emulgatora (sl. 2a).



Sl. 2. Mehanizam polimerizacije u emulziji. a stanje prije iniciranja, b početni stadij polimerizacije ubrzo nakon iniciranja, c uznapredovala polimerizacija: potrošene sve slobodne micela emulgatora, kapljice monomera se smanjuju, d stanje nakon dovršene polimerizacije

Polimerizacija započinje dodatkom inicijatora topljivog u vodi. Nastali slobodni radikali difundiraju u micela i reagiraju s molekulama monomera. Unutar micela stvaraju se i rastu polimerni lanci, pa se micela neprekidno povećavaju i adsorbiraju nove molekule emulgatora iz otopine i iz slobodnih micela (sl. 2b). Monomer, koji se unutar micela troši polimerizacijom, nadoknađuje se difuzijom iz kapljica monomera. Nakon što je 10-20% početne količine monomera polimerizirano, u emulziji više nema slobodnih molekula emulgatora ni slobodnih micela. Sav je emulgator sadržan u međusloju između vode i monomera, odnosno polimera (sl. 2c). Stvorene čestice rastućeg polimera u stabilnoj su emulziji jer molekule emulgatora iz prvobitnih micela ostaju adsorbirane na polimeru. Pri konverziji od 60-70% iz emulzije iščezavaju i sitne kapljice monomera, brzina polimerizacije zatim opada i konačno nastaje stabilna koloidna emulzija polimera u vodi (sl. 2d), obično nazvana polimernim lateksom.

U industrijskom mjerilu polimerizacija u emulziji često se provodi u šaržnom postupku, ali se može lako voditi i kontinuirano na relativno niskim temperaturama (0-80 °C). Pri tom je više reaktora spojeno u seriju, a svaki reaktor ima vlastiti uređaj za hlađenje s mogućnošću regulacije temperature. Odvojeno hlađenje potrebno je stoga što se konverzija i brzina reakcije u pojedinim reaktorima međusobno razlikuju, pa i razvijena toplina reakcije nije u njima jednaka.

Po završetku polimerizacije dobivena se emulzija polimera, polimerni lateks, često može izravno upotrijebiti. Međutim, polimer se iz lateksa može i izolirati dodatkom polarnih ota-



pala ili elektrolita. Polimer tada koagulira, pa se lako odvaja, pere vodom, preša i suši.

Prednost je polimerizacije u emulziji u tome što su u mnogim područjima primjene polimerni lateksi vrlo pogodni finalni proizvodi, pa polimer nije potrebno izolirati iz emulzije. Tako se, npr., lateksi upotrebljavaju u industriji boja i lakova, ljepila, sredstava za kaširanje i impregnaciju papira, za obradbu kože, tekstila i sl. Osim toga, za razliku od polimerizacije u otopini, viskoznost lateksa neovisna je o molekularnoj masi polimera. Tako se mogu postići velike koncentracije uz malu viskoznost, što olakšava miješanje, prijelaz topline i transport materijala kroz pumpe i cjevovode. Kako se emulzijska polimerizacija provodi u vodi, eliminirani su problemi regeneracije i rukovanja otapalima, a smanjena je i opasnost od požara. Međutim, izbor monomera koji polimeriziraju u emulziji ograničen je time što monomer ne smije biti topljiv u vodi. Osim toga, polimer nikada nije tako čist kao prilikom polimerizacije u masi i u suspenziji.

Polimerizacija u emulziji mnogo se primjenjuje, u prvom redu za pripravu kopolimera, od kojih je najvažniji kopolimer stirena i butadiena (SBR), koji je najvažniji sintetski kaučuk (v. *Kaučuk i guma*, TE 6, str. 746).

LIT.: C. S. Marvel, An Introduction to the Organic Chemistry of High Polymers. John Wiley and Sons, New York 1959. — H. F. Mark, N. G. Gaylord, N. M. Bikales, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Wiley-Interscience, New York 1964—1970. — R. W. Lenz, Organic Chemistry of Synthetic High Polymers. Wiley-Interscience, New York 1967. — G. Odian, Principles of Polymerization. McGraw-Hill, New York 1970. — W. Billmeyer, Jr., Textbook of Polymer Science. John Wiley and Sons, New York, London, Sydney, Toronto 1971. — B. Vollmert, Polymer Chemistry. Springer-Verlag, New York, Heidelberg, Berlin 1973. — H. R. Allcock, F. W. Lampe, Contemporary Polymer Chemistry. Prentice-Hall, Englewood Cliffs 1981.

D. Fleš

**POLIMERNI MATERIJALI**, tehnički upotrebljive tvari kojima osnovu čini polimer. Vrlo se rijetko polimerni materijali sastoje samo od polimera u izvornom obliku (v. *Polimeri*), već obično sadrže brojne dodatke za poboljšavanje svojstava. Različitim metodama prerađuju se polimerni materijali u gotove proizvode, često i u kombinaciji s drugim polimerima ili s drugim vrstama materijala (v. *Polimerni materijali, preradba*).

Polimerni se materijali ubrajaju među najvažnije tehničke materijale današnjice. Osim što služe kao zamjena za uobičajene materijale, metale, drvo, keramiku i staklo, njihov nagli razvoj u proteklih pedesetak godina ubrzao je i napredak mnogih drugih područja ljudske djelatnosti. Primjena polimernih materijala u oblasti ambalaza, elektroindustrije i elektroničke industrije, u kemijskoj industriji, brodogradnji, transportu, avionskoj industriji, građevinarstvu, poljoprivredi i oblastima široke potrošnje danas je prijeko potrebna i nezamjenjiva.

Polimerni se materijali mogu svrstati u prirodne, modificirane prirodne i sintetske.

Najvažniji prirodni polimerni materijal je celuloza (v. *Celuloza*, TE 2, str. 564), a vrlo su važni i svila, vuna, prirodni kaučuk (v. *Kaučuk i guma*, TE 6, str. 742), prirodne smole (v. *Prirodne smole*), kazein, masna ulja te različiti anorganski polimeri (najčešće silikati; v. *Silicij*).

Modificirani prirodni polimeri jesu celulozni derivati (v. *Celulozni derivati*, TE 2, str. 581), derivirani prirodni kaučuk (klorirani poliizopren), kazeinski derivati i dr.

Sintetski polimerni materijali proizvode se kemijskim reakcijama (v. *Polimerizacija*) od monomera dobivenih uglavnom od nafte, zemnog plina ili ugljena. S obzirom na svoju primjenu razvrstavaju se u nekoliko skupina: a) *poliplasti*, polimerni materijali koji se tijekom preradbe nalaze u kapljasom ili u gumastom stanju, a primjenjuju se u čvrstom stanju kao amorfni i kristalasti polimeri (v. *Polimeri*). To su najčešće konstrukcijski polimerni materijali i folije; b) *elastomeri*; c) *sintetska vlakna*; d) *pomoćni polimerni materijali*, koji se obično u obliku otopina ili disperzija upotrebljavaju u proizvodnji ljepila, lakova i pre-

maza te sredstava za obradbu kože, papira i tekstila. Vlakna i pomoćni polimerni materijali uglavnom su također poliplasti, ali se posebnim načinom preradbe postižu karakteristična primjenska svojstva, kojima se ti materijali razlikuju od ostalih poliplasta.

Interesantno je usporediti građu, strukturne karakteristike i svojstva poliplasta prema drugim polimernim materijalima, posebno prema elastomerima i sintetskim vlaknima (tabl. 1).

### Poliplasti

U daljem se tekstu opisuju samo poliplasti (i dodaci, aditivi), njihov razvoj i općenite karakteristike te svojstva, proizvodnja i upotreba pojedinih najvažnijih poliplasta. Ostali sintetski polimerni materijali opisani su u drugim člancima (v. *Kaučuk i guma*, TE 6, str. 742; v. *Lakovi i boje*, TE 7, str. 443; v. *Ljepila*, TE 7, str. 581; v. *Vlakna*), a posebno se također opisuju i polimeri kao vrsta tvari (v. *Polimeri*), kemijski procesi sinteze polimernih materijala (v. *Polimerizacija*) i njihova preradba (v. *Polimerni materijali, preradba*).

Prvi polimerni polusintetski proizvod, celulozni nitrat, proizveden je prvi put 1845. (C. F. Schönbein), pa je prva proizvodnja započela 1868. godine. Proces je unaprijedio Englez J. W. Hyatt 1870, kada je upotrijebio kamfor kao omeškavalno i tako dobio celuloz. Umjesto nitrata priredjen je 1927. celulozni acetat, koji je kao manje zapaljiv materijal dugo vremena služio za proizvodnju filmova i sličnih proizvoda.

Prvi potpuno sintetski poliplast priredio je 1907. godine L. H. Baekeland reakcijom fenola i formaldehida, a zatim umrežavanjem nastalih *fenolformaldehidnih smola*. U svojim 119 patenata opisao je njegovo dobivanje, modifikacije i primjenu, pretežno kao materijala za izolaciju u električnim uređajima. Taj se materijal i danas upotrebljava pod nazivom *bakelit*.

U razdoblju od 1930. do 1940. godine počela je proizvodnja poliplasta koji su po proizvedenim količinama i danas među vodećim u svijetu: polistiren, polietilen, poli(vinil-klorid) i poli(metil-metakrilat).

Godine 1927. na temelju sistematskih istraživanja *poliakrilata* H. von Pechmanna i O. Röhma (1901) te proizvodnog postupka koji je razvio H. Bauer počinje polimerizacija poliakrilata u otopini u tvrtki Röhm u Haas, Darmstadt, a 1931. u Bristolu, SAD. Na osnovi emulzijske polimerizacije koju 1929/30. uvodi H. Fikentscher, njemačka tvrtka BASF počinje proizvodnju poliakrilata i polimetakrilata za oplemenjivanje kože. Godine 1928. uspio je O. Röhm polimerizirati metil-metakrilat u staklaste blokove, koje 1933. počinje proizvoditi Röhm u Haas (Plexiglas), zatim Imperial Chemical Industries (ICI) u Engleskoj i Du Pont.

Kondenzaciju uree i formaldehida prvi je opisao B. Tollens 1884. godine. Niz patenata o proizvodnji *ureaformaldehidne smole* pojavljuje se tek poslije 1918: H. John (1918), H. Goldschmidt i O. Neuss (1921), F. Pollak (1923), K. Ripper (1923) i E. C. Rossiter (1924), ali komercijalna proizvodnja ureaformaldehidne smole počinje tek 1928. Ureaformaldehidna pjena razvija se od 1933. a prvi pjenasti proizvodi pojavljuju se 1958. (Iporaka, Iosochaum). Proizvodnja ostalih aminoplastičnih smola počinje kasnije. Anilinformaldehidne smole za prešanje pojavljuju se na tržištu 1933. (Cibanite), a prvi patenti za proizvodnju melaminformaldehidnih smola 1935. godine.

Prvu sintezu *polistirena* načinio je berlinski apotekar E. Simon 1839. godine zagrijavanjem uljaste tekućine dobivene destilacijom prirodnog balzama, storksa, koju je nazvao *stirolom*. Za nastalu krutu proizvodnju pogrešno je zaključio da je stiren-oksidi. Međutim, prve patente o dobivanju polistirena objavio je tek 1911. ruski kemičar I. Ostromislensky, koji je 1927. patentirao i postupak dobivanja polistirena modificirano prirodnom kaučukom. Stiren i njegovu polimerizaciju u ono vrijeme intenzivno proučavaju i u njemačkom koncernu IG-Farbenindustrie (danas BASF), gdje oko 1930. počinje i prva proizvodnja polistirena. Nekoliko godina kasnije započela je proizvodnja polistirena i kompanija Dow Chemical Co. (SAD), a zatim i mnoge druge kemijske kompanije u svijetu. Nagli razvoj polimera na temelju stirena uslijedio je nakon drugoga svjetskog rata, zahvaljujući velikim kapacitetima za proizvodnju koji su izgrađeni u SAD u sklopu programa proizvodnje sintetskog kaučuka. U Dow Chemical Co. uspješno je 1950. provedena prva cijepljena polimerizacija stirena, a 1954. započela je proizvodnja vrlo kvalitetnog terpolimera akrilonitril-butadien-stirena (ABS). Uslijedio je i nagli rast proizvodnje tzv. modificiranog polistirena koji je 1972. premašio proizvodnju prozirnog polistirena.

*Epoksidne smole* proizvedene su prvi put u Njemačkoj oko 1930. godine, iako su još 1920. u SAD J. MacIntosh i E. Walford opisali materijal nastao reakcijom fenola i epiklorhidrina. Slično je radio i P. Schlack 1933. u IG-Farbenindustrie, a zatim P. Castan u Švicarskoj. Godine 1938. licencu za proizvodnju epoksidnih smola dobiva tvornica Ciba, koja 1946. počinje i s proizvodnjom epoksidnih ljepila. U SAD je S. O. Greenlee 1939. esterificirao epoksidnu smolu nezasićenim masnim kiselinama i dobio na zraku otvrdljive nalije. Svoja dalja istraživanja opisao je u 40 patenata, što je bila osnova kasnije američke proizvodnje epoksidnih smola.

Reakcija kojom se vinil-klorid prevodi u polimer, *poli(vinil-klorid)*, opisao je prvi put još 1838. francuski kemičar H. V. Regnault, a približe ju je istražio E. Baumann 1878. godine. Industrijska polimerizacija u emulziji započela je 1931. u IG-Farbenindustrie (Njemačka), a postupak u suspenziji razvijen je 1935. također u Njemačkoj. Polimerizacija u masi tehnički se provodi od 1956. (francuska tvrtka Pechiney).

Velika otkrića na području stupnjevitih polimerizacija postigao je američki kemičar W. H. Carothers u tvrtki Du Pont sintezama *poliamida*, pa je 1938. počela proizvodnja poli(heksameten-adipamida) pod komercijalnim nazivom