

duljinu bazne letve l , određila duljina d poligonske stranice. Prema oznakama na sl. 15 vrijedi

$$d = b \frac{\sin(\varphi + \alpha_1)}{\sin \alpha_1}, \quad (11)$$

gdje je

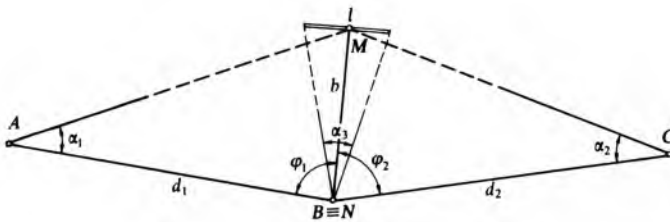
$$b = \frac{l}{2} \cot \frac{\alpha_2}{2}. \quad (12)$$

Ako je pomoćna baza postavljena okomito na poligonsku stranicu, tj. ako je $\varphi = 90^\circ$, bit će

$$d = \frac{l}{2} \cot \alpha_1 \cot \frac{\alpha_2}{2}. \quad (13)$$

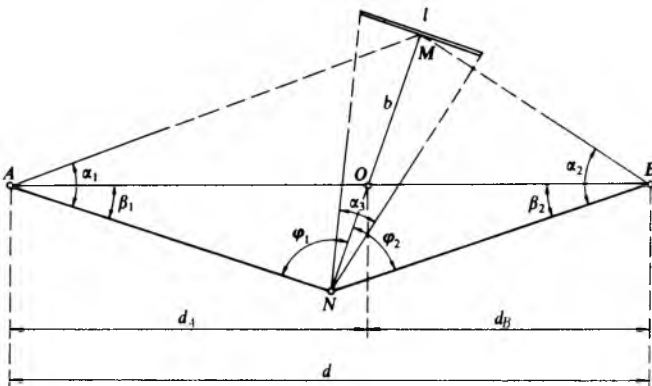
Pomoćna se baza, međutim, samo približno postavlja u okomit položaj prema poligonskoj stranici, pa je zbog toga potrebno uvijek izmjeriti kut φ .

Ista se pomoćna baza redovito iskorištava za mjerenje dviju susjednih poligonskih stranica (sl. 16). Najpovoljnije je pomoćnu bazu postaviti tako da približno raspolavlja manji kut između dviju poligonskih stranica. Obično se kutovi φ_1 i φ_2 mjere odvojeno od paralaktičkog kuta α_3 .



Sl. 16. Mjerenje poligonskih stranica paralaktičkom metodom

Kad se mjere veće duljine, pomoćna se baza postavlja između krajnjih točaka poligonske stranice. Ako se položaj baze izabere nasumce (sl. 17), dijelovi d_A i d_B duljine d određuju se mjerenjem kutova α , β i φ . Najpovoljnije je odabrati takav oblik paralaktičke jedinice u kojoj je pomoćna baza postavljena okomito na dužinu kojoj se mjeri duljina i približno u njezinu sredinu (sl. 18).



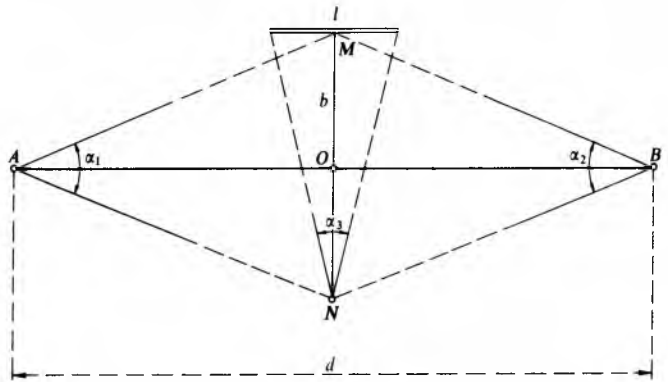
Sl. 17. Nasumce odabrani položaj baze za mjerenje većih duljina

Elektroničke metode mjerenja duljine. Udaljenost dviju točaka može se odrediti mjerenjem vremena koje je potrebno da elektromagnetski val prijeđe put od stajališta do cilja i da se val reflektira od cilja vrati do stajališta. U tu svrhu služe elektromagnetski valovi duljine ~ 1 m i modulirani svjetlosni valovi. Postižu se vrlo točni rezultati s relativnom pogreškom od $\sim 10^{-5}$.

Precizna poligonometrija. Postavljanje i mjerenje dugih vlakova naziva se preciznom poligonometrijom. Takvi poligonski vlakovi postavljaju se uzduž prometnica, u riječnim dolinama i u šumskim područjima gdje terenske prilike ne dopuštaju primjenu metode triangulacije (v. *Triangulacijska mreža*). Tada treba nastojati da poligonski vlakovi budu ispruženi i da imaju

približno jednake stranice. Precizna poligonometrija primjenjuje se također kad je potrebno progustiti triangulacijsku mrežu.

Prije stabilizacije poligonskih točaka izrađuje se pretprojekt poligonske mreže na temelju rekognosciranja terena. Pretprojekt se izrađuje na topografskoj karti u kojoj su ucrtani položaji triangulacijskih točaka.



Sl. 18. Najpovoljniji oblik paralaktičke mjerne jedinice za mjerenje većih duljina

Poligonski vlakovi dugi su nekoliko kilometara sa stranicama od 1 km, ali koje nisu kraće od 300 m. Duljine se mjere paralaktičkom metodom s relativnom pogreškom od $(1 \dots 3) 10^{-5}$. Za mjerenje duljine poligonskih stranica služe pomoćne baze, što se mjere invarnim žicama, koje su postavljene približno u sredini poligonske stranice i okomito na nju. Krajnje točke pomoćne baze obilježene su signalnim značkama koje su postavljene na stativima. Paralaktički kutovi mjere se sekundnim teodolitom u šest girusa. Mjerenje duljine pomoćne baze invarnim žicama veoma je precizan postupak, ali je i skup, jer je potreban slog invarnih žica i više pomoćnih radnika.

Zbog toga se duljine poligonskih stranica u posljednje vrijeme mjere neposredno pomoću elektroničkih daljinomjera. Ako se raspolaže, međutim, daljinomjerom kraćeg dometa, mjeriti će se pomoćne baze, pa će se preko paralaktičkih jedinica određivati duljine poligonskih stranica.

LIT.: M. Janković, Poligonometrija. Tehnička knjiga, Zagreb 1951. — M. Janković, Inženjerska geodezija, I dio. Liber, Zagreb 1982. — S. Macarol, Praktična geodezija. Tehnička knjiga, Zagreb 1985.

M. Janković Z. Narobe

POLIMERI, tvari koje se sastoje od makromolekula, pa se nazivaju i makromolekulnim spojevima. Od organskih spojeva u prirodi to su kaučuk i prirodne smole, celuloza, lignin, polisaharidi, škrob, bjelančevine i nukleinske kiseline, tj. tvari koje su glavina suhe tvari biljnog i životinjskog svijeta. Njihova masa procijenjena je na 10^{20} kg. U neorganskom svijetu to su oksidi silicija i aluminija, dakle osnovne komponente Zemljine kore. Mnoge od tih tvari mineralnog porijekla (npr. tinjac, azbest i glina) imaju veliku uporabnu važnost. Godišnja proizvodnja umjetnih (sintetskih) polimera dosegla je $7,8 \cdot 10^{10}$ kg u 1979. godini.

Relativna je molekularna masa polimera od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna, ali makromolekula nije naprosto molekula s mnogo atoma (tisuće atoma vezano je u makromolekuli valentnim vezama), nego je to molekula u kojoj je mnogo atoma organizirano tako da čini makromolekulu kao tvaričinu izgrađenu ponavljanjem karakterističnih strukturnih jedinica, tzv. *mera* (tabl. 1). Mera u makromolekuli može biti od nekoliko stotina do nekoliko desetaka tisuća, ali je tipova mera malo, najčešće samo jedan (*homopolimeri*), rjeđe dva ili više (*kopolimeri*). Meri mogu biti nizani samo u jednom lancu (*linearni polimeri*), mogu uz glavni lanac postojati i bočni lanci (*granati polimeri*) ili mogu biti u trodimenzijskoj mreži (*umreženi polimeri*). Nesi-

metrični meri mogu biti nizani regularno i neregularno, a prostorni razmještaj može im biti stereoregularan (*izotaktički* i *sindiotaktički* polimeri) ili bez stereoregularnosti (*ataktički* polimeri).

Anorganski polimeri građeni su od makromolekula koje sadrže anorganske lance i nemaju organskih bočnih radikala. U makromolekule *elementoorganskih polimera* ulaze i neorganski fragmenti, u glavnom lancu ili bočnim skupinama. *Biopolimeri* su prirodni polimeri od kojih su izgrađeni živi organizmi. Najvažnije su skupine biopolimera bjelančevine, nukleinske kiseline, polisaharidi i konjugirani biopolimeri, koji u organizmima imaju različite biološke funkcije: katalizu (fermenti) i regulaciju (hormoni) biokemijskih reakcija, rezervna su hrana (granule bjelančevina u citoplazmi, šećer, glikogen), strukturne funkcije (celuloza, kolagen, aktin, miozin), prijenos genetskih informacija i sintezu specifičnih bjelančevina (nukleinske kiseline).

Tablica 1

VAŽNIJI POLIMERI I NJIHOVE OSNOVNE STRUKTURNE JEDINICE (MERI)

Polimer	Mer
Polietilen	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$
Polipropilen	$-\text{CHCH}_2-$ CH_3
Poliizobuten	$-\text{C}-\text{CH}_2-$ CH_3
Polibutadien	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$
Poliizopren	$-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ CH_3
Polistiren	$-\text{CHCH}_2-$ C_6H_5
Poliakrilonitril	$-\text{CHCH}_2-$ CN
Poli(vinil-alkohol)	$-\text{CHCH}_2-$ OH
Poli(vinil-acetat)	$-\text{CHCH}_2-$ OOCCH_3
Poli(vinil-klorid)	$-\text{CHCH}_2-$ Cl
Poli(viniliden-fluorid)	$-\text{CH}_2\text{CF}_2-$
Politetrafluoretilen	$-\text{CF}_2\text{CF}_2-$
Poli(metil-akrilat)	$-\text{CHCH}_2-$ COOCH_3
Poli(metil-metakrilat)	$-\text{C}-\text{CH}_2-$ CH_3 COOCH_3
Polioksimetilen	$-\text{OCH}_2-$
Poli(etilen-oksidi)	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$
Poli(fenilen-oksidi)	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$
Poli(etilen-tereftalat)	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$
Poli(hexametilen-adipamid)	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$
Poli(e-kaprolaktam)	$-\text{NHCO}(\text{CH}_2)_5-$

Upravo je makromolekula ona specifična razina strukturalna tvari koja polimere čini posebnom klasom tvari. Kad polimerna tvar odgovara na vanjsku silu nekom drugom razinom strukturiranja, nižom ili višom od makromolekule, tada se ona po nizu svojstava ne razlikuje bitno od drugih tvari (od keramike, stakla, metala). Kad se na vanjsku silu odziva makromolekula, tada polimerna tvar prolazi kroz fizikalna stanja, u prvom redu mehanička deformacijska stanja, koja su svojstvena samo polimerima. Dinamika makromolekula i dinamika elementarnih nadmolekulnih struktura izvorište su specifičnosti polimera kao što su relaksacija naprezanja, puzanje (krip) i elastični postefekt, prisjetljivost, itd.

Biomakromolekula je izrazita informatička tvorevina: to je zapravo kodirani sustav mera, skladište informacija. Unikalnost svojstava biopolimera umnogome je određena mogućim uređenim konformacijama biomakromolekula, posebno u otopinama. Specifične konformacije najčešće se ostvaruju unutrašnjim vodikovim vezama; denaturacija biopolimera upravo je u narušavanju tih konformacija.

Monomernom se naziva niskomolekulna tvar koja polimerizacijom prelazi u polimer. Masa mera usporediva je s masom molekule monomera. Po svojoj strukturi mer može biti vrlo blizak molekuli ishodnog monomera, ali ne i identičan, jer mora doći barem do preraspodjele elektronske gustoće u molekulama monomera da bi među njima mogle nastati valencijske veze. Često se u procesu polimerizacije zbivaju i veće promjene, npr. kada samo dio molekule monomera biva upotrijebljen kao mer ili se molekule više različitih monomera kombiniraju u jedan mer.

Nadmolekulna struktura polimera također je dominirana specifičnostima makromolekule. Iako je energija interakcije atoma dviju molekula stotinu puta manja od energije valencijske veze u svakoj od molekula, dvije makromolekule mogu imati toliko mnogo dodirnih mjesta da je ukupna energija interakcije tih dviju makromolekula veća od energije primarnih veza u njima. Zato je nemoguće da se makromolekula kao cjelina, u jednom aktu, pomakne s obzirom na susjedne makromolekule. Zbog toga polimeri ne mogu isparivati i postoje samo kao kondenzirani sustavi makromolekula. To također znači da mehaničke deformacije, reverzibilne (elastične) i ireverzibilne (plastične i tečenje taljevine polimera), nisu iste prirode kao u niskomolekulnim tvarima.

Premda je samo postojanje života na Zemlji nedjeljivo vezano uz polimernu tvar i premda, npr., uporaba visoke elastičnosti kaučuka počinje sredinom prošlog stoljeća, razumijevanje tih pojava i gotovo sva znanja o sintezi polimera, genetskom molekulnom mehanizmu itd. datiraju tek od četrdesetih i pedesetih godina našeg stoljeća. Razlog takvu okašnjelom spoznavanju jest težak put do koncepcije makromolekule kao strukturne jedinice polimerne tvari.

Terminologija u oblasti polimerstva. Buran razvoj znanosti o polimerima i nezavisan razvoj pojedinih tehnologija proizvodnje i preradbe polimernih materijala rezultirali su u nedovoljno uređenoj i nedovoljno dosljednoj terminologiji. Izuzetak je samo nomenklatura polimera kao kemijskih spojeva, premda i tu postoji velika konkurencija trivijalnih i komercijalnih naziva. Kad je riječ o polimernim materijalima, nazivlje je vrlo šaroliko, jer su kriteriji razlikovanja i klasificiranja mnogostuki: vlastita svojstva materijala, preradbeni svojstva materijala, svojstva izratka (koja uključuju i geometriju izratka), ovisnost navedenih svojstava o temperaturi itd.

Prije svega, termin *polimer* ne valja poistovjećivati s terminom *polimerni materijal*. Naime, rezultat polimerizacije, tzv. *polimerizat*, koji jest sustav makromolekula, sve je rjeđe materijal, jer se radi preradbe i primjene svojstva polimerizata mijenjaju raznovrsnim niskomolekulnim dodacima (punila, omekšavača, ojačala, maziva itd.), odnosno kemijskim i fizikalnim postupcima. Najvažnije skupine polimernih materijala jesu konstrukcijski materijali i folije (membrane, filmovi), vlakna, veziva, naliči i ljepila. Konstrukcijski materijali mogu biti kompaktni (masivni) i pjenasti (sačasti, ekspandirani).

Po sastavu polimerni su materijali *homogeni* i *kompozitni* (mješavine, smjese, punjeni, ojačani), a po stupnju uređenosti svoje strukture oni su *amorfni*, *kristalasti* i *kristalni*.

Prema fizikalnom stanju pri temperaturama uobičajene primjene ($-30 \dots +100^\circ\text{C}$) polimerni materijali su *elastomeri* (u gumastom stanju) i *duromeri* (kristalasti ili u staklastom stanju).

Prema fizikalnom i kemijskom stanju u preradbenim uvjetima polimerni su materijali *duroplasti* (mehanička obradba u staklastom ili kristalastom stanju), *reaktoplasti* (praoblikovanje uz kemijske promjene u strukturi), *termoplasti* (preradba u stanju taline) i *elasti* (mehanička i termička obradba u gumastom stanju); *duroplasti* i *termoplasti* zbirno se nazivaju *poliplastima*, nasuprot elastima.

K tome valja još dodati raširene komercijalne nazive *guma* (za elastomere i kompozite na njihovoj osnovi), *kaučuk* (za elastomerni sastojak gumene smjese, prirodni polimer i polimerizat), *plastika* (za duromere, odnosno polioplaste koji dolaze kao konstrukcijski materijali i folije), *plastična masa* (u istom značenju kao plastika) i *simetika* (za sintetske elastomere i duromere u obliku vlakana). Naziv plastična masa potječe zapravo od naziva za polimerni predmaterijal u postupku preradbe, nasuprot nazivu *smola* za oligomerni materijal ili polimerni materijal relativno niske molekularne mase.

Koliko navedena terminologija može zbunjivati, vidi se iz ovih primjera: elastomeri mogu biti reaktoplasti i termoplasti, reaktoplasti mogu biti duroplasti i elasti. Najčešće se kao sinonimi rabe nazivi *plastomer* i *termoplast*, odnosno *duromer*, *duroplast*, *termodur* i *termoindurent*, iako su ti nazivi nastali po različitim kriterijima i prema tome nisu nužno identični u svim uvjetima proizvodnje, preradbe i primjene. Prihvatljivom (jer nije potpuno dosljedna,

ali je dovoljno obuhvatna) čini se ova klasifikacija polimernih materijala: *duromer* (gusto prostorno umrežene makromolekule, netaljiv, netopljiv, ne bubri), *elastomer* (staklšte niže od uporabnih temperatura) i *plastomer* (linearne i granate makromolekule, taljiv i topljiv).

Premda se organski i anorganski polimeri u osnovnim značajkama ne razlikuju, dalji se tekst odnosi u prvom redu na organske polimere. Važnije skupine polimernih materijala opisuju se i posebno u člancima *Kaučuk i guma*, TE 6, str. 742, *Lakovi i boje*, TE 7, str. 443, *Ljepila*, TE 7, str. 581, *Polimerni materijali*, *Vlakna*. Proizvodnja polimera općenito je opisana u članku *Polimerizacija*, a njihova preradba u članku *Polimerni materijali, preradba*.

STRUKTURA POLIMERA

Molekulna struktura. Makromolekula je složeni sustav atoma, koji u sebi sadrži nekoliko razina strukturiranja. Da bi se definirala struktura makromolekule, potrebno je navesti više grupa podataka: veličina makromolekule (prosječna molekularna masa, raspodjela molekularnih masa), broj tipova mera u makromolekuli, opći izgled, konfiguracija i konformacija makromolekule. Jasno je da je broj tipova mera i opći izgled makromolekule u vezi s njenom konfiguracijom i konformacijom, ali se ti podaci ističu posebno jer su vrlo važni; već i samo ime polimera tvori se u vezi s podatkom o broju tipova mera. Na temelju općeg izgleda makromolekule može se stvoriti barem kvalitativna slika o mehaničkim svojstvima polimera. Alternativno podacima o veličini makromolekule može se navesti prosječni stupanj polimerizacije i raspodjela po stupnjevima polimerizacije.

Molekulna je masa jednoznačna karakteristika pojedine makromolekule, ali polimer je redovno polidisperzni sustav makromolekula, tj. sastavljen je od makromolekula različitog stupnja polimerizacije. Zbog toga je taj sustav potrebno karakterizirati sa dva statistička parametra: prosječnom molekulnom masom i raspodjelom molekularnih masa. Međutim, ni prosječna molekularna masa nije definirana jednoznačno, jer ovisi o eksperimentalnoj metodi kojom se određuje. Ako se mjerenjem određuje broj molekula N_i , od kojih svaka ima molekularnu masu M_i , definira se tzv. *brojčana prosječna molekularna masa*

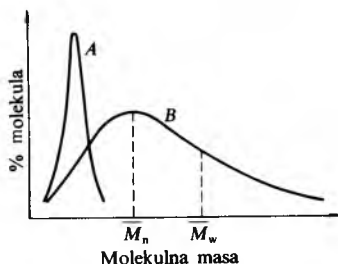
$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i}{\sum_i N_i} \quad (1)$$

Brojčani prosjek daju metode koje na neki način prebrojavaju makromolekule s jednakom molekulnom masom, npr. kemijska analiza krajnjih grupa makromolekula. Eksperimentalno se češće određuje masa makromolekula (ili težina makromolekula) koje imaju određenu molekularnu masu, npr. ravnotežnim centrifugiranjem, na temelju čega se definira *težinska prosječna molekularna masa*

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i^2}{\sum_i N_i \cdot M_i} \quad (2)$$

Postoje još z -prosječna molekularna masa, srednjeviskozna molekularna masa itd., već prema tome koje se fizikalno svojstvo mjeri i služi kao osnova za izračunavanje prosječne molekularne mase.

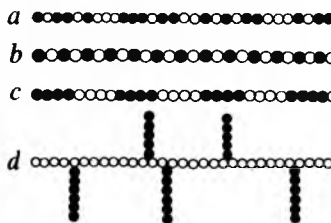
Potpuniju predodžbu o veličini makromolekula u polimeru daje *krivulja raspodjele molekularnih masa* (sl. 1), koja se određuje



Sl. 1. Raspodjela makromolekulnih masa. *A* uska raspodjela karakteristična za neke biopolimere, *B* raspodjela u sintetskim polimerima. Skicirani odnos brojčane prosječne molekularne mase, \bar{M}_n , i težinske prosječne molekularne mase, \bar{M}_w , odgovara približno normalnoj statističkoj raspodjeli molekularnih masa

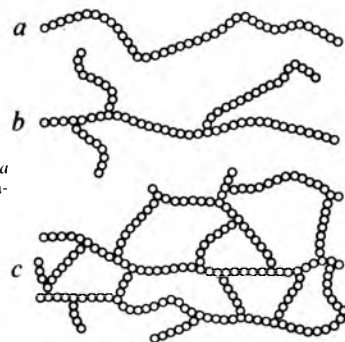
frakcioniranjem polimera, određivanjem molekularne mase svake frakcije i udjelom (postotkom) svake frakcije u masi uzorka. Polimeri obično imaju široku i ponešto nesimetričnu krivulju raspodjele molekularnih masa. Brojčana i težinska prosječna molekularna masa međusobno se razlikuju, jer molekule daju različite doprinose u numeričkoj i težinskoj raspodjeli: niskomolekularne frakcije relativno su važnije u numeričkoj raspodjeli, a visokomolekularne frakcije u težinskoj raspodjeli. Za sve polimere vrijedi da je $\bar{M}_w \geq \bar{M}_n$, gdje je $\bar{M}_w \approx \bar{M}_n$ samo za monodisperzne polimere, npr. za biopolimere kojima se ostvaruju funkcije živih bića. Raspodjele za koje je $1 < \bar{M}_w/\bar{M}_n < 2$ smatraju se uskima, a $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$ odgovara normalnoj statističkoj raspodjeli molekularnih masa. Moguće su, međutim, vrijednosti toga omjera od 20...50, a može čak biti i više maksimuma u raspodjeli, što se opaža u polimerima koji se dobivaju heterofaznim procesima, istodobnim različitim reakcijskim mehanizmima i sl.

Makromolekule *homopolimera* izgrađene su samo od jednog tipa mera, a makromolekule *kopolimera* imaju dva ili više tipova mera, koji mogu biti raspoređeni statistički, alternirajuće ili u blokovima. U blok-kopolimerima izmjenjuju se meri u glavnom lancu, a u cijepljenim (graftiranim) kopolimerima kratki lanci jednog tipa mera cijepljeni su na glavni lanac drugog tipa mera (sl. 2).



Sl. 2. Kopolimer. *a* statistički, *b* regularni, *c* blok-kopolimer, *d* cijepljeni kopolimer

Po općem izgledu makromolekule su linearne, granate ili umrežene (sl. 3). *Linearna makromolekula* ima samo dvije krajnje grupe, tj. svaki mer u lancu vezan je samo sa dva susjedna mera. U *granatim makromolekulama* na neke od mera u glavnom lancu vezani su bočni lanci. Ako su ti bočni lanci relativno kratki u usporedbi s glavnim lancem, *granata makromolekula* još uvijek zadržava većinu svojstava linearne makromolekule, no ta sličnost nestaje kad ukupna duljina bočnih lanaca premašuje duljinu glavnog lanca i kad se bočni lanci isprepliću. Ako se bočni lanci vežu međusobno kemijskim vezama, nestaje osnovni lanac: svi su meri spojeni u trodimenzijsku mrežu. *Umreženi polimeri* imaju, s obzirom na linearne polimere od istih mera, bitno različita svojstva.



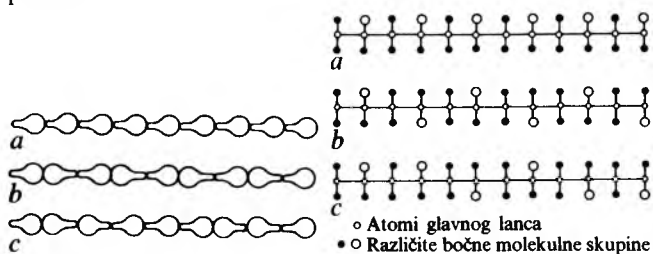
Sl. 3. Opći izgled makromolekule. *a* linearna, *b* granata, *c* umrežena makromolekula nekog homopolimera

Posebne su po općem obliku dvolančane linearne makromolekule, u kojima su meri dvaju lanaca vezani međusobno sa po dvije kemijske veze; to je niz prstenastih struktura koje zajedno daju izgled ljestava.

Konfiguracija makromolekule definira broj tipova mera, kemijsku strukturu mera te redosljed i način njihova vezanja. U svojoj raznolikosti makromolekulnih konfiguracija moguće je uočiti četiri hijerarhijske razine strukturiranja: konfiguracija mera, bliski konfiguracijski poredak, daleki konfiguracijski poredak i konfiguracija makromolekule u cjelini (makromolekulna

konfiguracija). Osnovu za razlikovanje tih razina čine fizikalna svojstva polimera, koja su posljedica razlika upravo tih razina strukturiranja.

Pod konfiguracijom mera razumijeva se u prvom redu konfiguracija bočnih molekularnih skupina (npr. para-izomeri i orto-izomeri), ali za složenije mere treba navesti i konfiguraciju okosnice lanca. Ako mer nije simetričan, bliski konfiguracijski poredak (veza susjednih mera) može biti raznovrstan čak i za linearne homopolimere, kao što je, npr., vrlo jednostavan mer $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$, gdje je R neka molekularna skupina ili atom različit od vodika. Tada susjedni meri mogu biti vezani dvójako, i to regularno (što se slikovito naziva glava k repu ili glava ka glavi, rep k repu) i neregularno (sl. 4). S obzirom na prostorni razmještaj skupine R makromolekula može biti stereoregularna (izotaktička ili sindiotaktička) i bez stereoregularnosti (ataktička) (sl. 5). Stereoregularnost na razini bliskog poretka može imati i složenije forme zasnovane ne samo na pojedinačnim merima nego na dimerima, trimerima itd. Nešto složeniji mer oblika $-\text{CHR}-\text{CHR}'-$, gdje su R i R' različite molekularne skupine, unosi još više mogućih kombinacija u bliski poredak.



Sl. 4. Vezanje nesimetričnih mera. a glava k repu, b glava ka glavi, rep k repu, c neregularno

Sl. 5. Prostorna regularnost u vezanju nesimetričnih mera. a izotaktičnost, b sindiotaktičnost, c ataktičnost

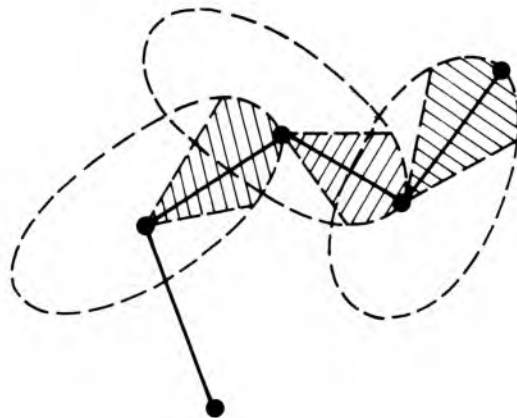
Daleki konfiguracijski poredak opisuje konfiguraciju većih dijelova makromolekule, koji se sastoje od nekoliko desetaka pa i stotina mera. Tim poretom opisuju se, npr., nizovi mera s istom stereoregularnošću (tzv. stereoblokovi) i nizovi istovrsnih mera u kopolimeru. Konfiguracija makromolekule kao cjeline opisuje njen opći izgled. Bočni lanci u granatoj makromolekuli mogu zajedno s glavnim lancem tvoriti oblike slične križu, zvijezdi, češlju, dvostranom češlju itd., a moguća je i donekle regularnost u tim oblicima. Umrežene makromolekule također mogu biti donekle regularne; regularno trodimenzijski umrežena makromolekula analogna je kristalnoj rešetki.

Složenost, hijerarhija i superpozicija u konfiguracijskim razinama makromolekula imaju za posljedicu veliku raznovrsnost konformacija. Energijski povoljne konformacije ostvaruju se unutrašnjim (internim) gibanjima makromolekule, prilikom kojih se koordinate centra masa makromolekule ne mijenjaju. Budući da u konformacijama makromolekule mogu doći do izražaja interakcije i bliskih i udaljenih mera, moguće je, analogno konfiguracijskim razinama, uočiti i četiri konformacijske razine, za koje također vrijedi hijerarhija i superpozicija.

Unutar mera moguće su rotacije bočnih skupina, a u nekim složenijim merima moguće su i rotacije oko kemijskih veza atoma u okosnici lanca. Gibanja unutar mera mnogome podsjećaju na interna gibanja malih molekula, ali ta gibanja nisu nezavisna od susjednih mera, jer postoje intramolekulne interakcije atoma i molekularnih skupina različitih mera. Zato za rotaciju bočnih skupina u makromolekuli redovno postoje veća ograničenja nego za rotaciju istih grupa u ishodnom monomeru.

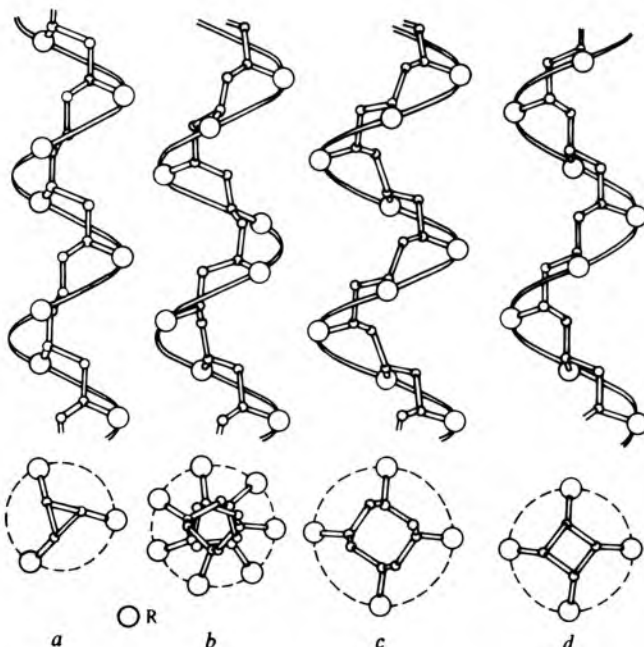
Sposobnost makromolekule da ostvaruje različite konformacije gibanjem mera i skupina mera (segmenata makromolekule) zove se *gipkost* (fleksibilnost) makromolekule. Gipkost je omogućena rotacijama oko kemijskih veza u glavnom lancu, a to su redovno veze među merima. Samo u nekim složenijim merima gipkost se može pojaviti i unutar mera. Promjena konformacije makromolekule ostvaruje se nizom rotacija oko veza među merima, a sloboda takvih rotacija ograničena je interakcijama bočnih skupina, pa gibanje mera ima karakter

rotacijskog titranja (sl. 6). Kut u granicama kojeg mer može rotacijski titrati mjeri je krutosti makromolekule. Maksimalna sloboda rotacije mera može se umjetno postići u vrlo razrijeđenoj otopini polimera, u kojoj molekule otapala na određenoj temperaturi kompenziraju intramolekulne interakcije. Takva maksimalna sloboda rotacije dovodi linearnu makromolekulu u oblik statističkog klupka. Interakcije dijelova makromolekule, posebno stvaranje vodikovih veza među njima, unose uvijek neki stupanj dalekog poretka u konformaciju makromolekule.



Sl. 6. Gipkost makromolekule ostvarena nizom rotacijskih titranja mera oko veza među merima

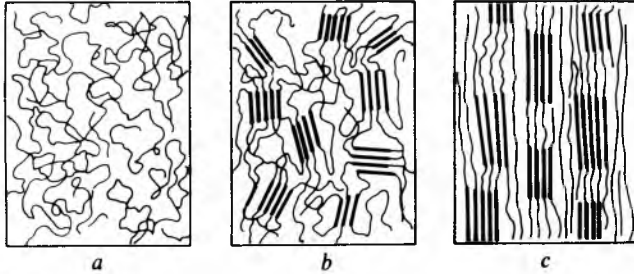
Stereoregularne makromolekule uvijaju se (namataju) oko smjera protezanja da bi postigle minimum potencijalne energije interakcije bočnih skupina, stvarajući pri tom pravilne spiralne konformacije različitih simetrija (sl. 7). Spiralna je konformacija redovno praćena malim promjenama konfiguracijskih parametara, deformacijom valentnih kutova i veza, i zato posjeduje donekle stabilnost u kondenziranoj polimernoj fazi i otopini polimera.



Sl. 7. Spiralne strukture stereoregularnih makromolekula s različitim simetrijom, ovisnom o tipu radikala R. a R = $-\text{CH}_3$ ili $-\text{C}_6\text{H}_5$, b R = $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, c R = $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, d R = $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$

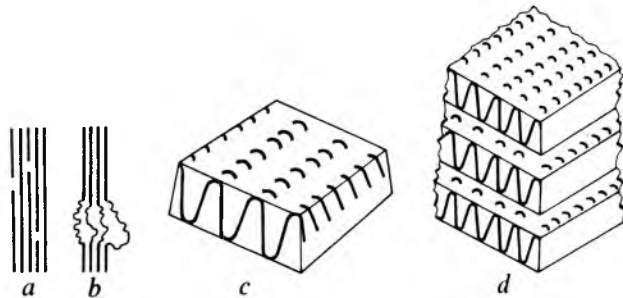
Nadmolekulna struktura. U strukturi polimera uvijek postoje barem neki elementi dalekog poretka, pa se termin *amorfan* ne može dosljedno primijeniti na polimere. Međutim, on vrijedi za polimere u kojima nema trodimenzijske kristalne sredenosti, ali postoje niži oblici nadmolekulnih organizacija. Makromolekule se organiziraju u globule, fibrile, lamele (vrpce) i slične strukturne oblike.

Elementi prave, trodimenzijske kristalne strukture također se mogu pojavljivati u izdvojenim, manjim područjima, najčešće kao sferoliti, koji opet mogu agregirati u veće strukture. Polimer s kristalno središnjim područjima naziva se *kristalastim (kristaličnim)*. Kristalna područja u uzorku mogu se dalje organizirati, npr. u orijentiranom kristalastom polimeru. To je viši stupanj središnjosti, u kojemu za čitav uzorak postoji neki preferirani smjer, dakle isti smjer istaknut u svim središnjim područjima (sl. 8). Dimenzije središnjih područja često su manje od dimenzija makromolekula, što znači da ista makromolekula može svojim dijelovima pripadati područjima različite središnjosti.



Sl. 8. Nadmolekulna organizacija makromolekula u amorfnom (a), kristalastom (b) i orijentiranom kristalastom polimeru (c)

Budući da je duljina makromolekule mnogo puta veća od debljine lamele, makromolekula (ili snop makromolekula) mora biti regularno savijena. Pretpostavlja se da linearne makromolekule počinju rasti tako (sl. 9) da se najprije stvaraju snopovi linearnih makromolekula, što je najniži stupanj dalekog poretka za takve makromolekule. Snop makromolekula tokom kristalizacije zapravo raste kao svojevrsna kristalna rešetka. Ako se pojavi neka neregularnost (npr. neka primjesa, zapreka rastu i sl.), na pojedinim dijelovima snopa mogu se javiti nesređena, amorfna područja. Snop ne raste neograničeno u jednom smjeru, jer je s gledišta smanjenja površinske energije povoljnije da se snop nakon određene duljine (npr. 10–12 nm za polietilen) zaokrene i sljedeći dio snopa kristalizira paralelno prethodnom dijelu, no u suprotnom smjeru. Tako se formiraju tzv. lente, koje još uvijek imaju suvišak površinske energije, pa se udružuju u lamele. Dalje smanjenje površinske energije postiže se slaganjem jedne lamele na drugu, ali kako ta promjena nije velika, jedna je lamela često prema drugoj pomaknuta. Ako su uvjeti kristalizacije vrlo povoljni, izrast će monokristali, koji također pokazuju specifičnosti makromolekule kao strukturne jedinice. Monokristali polimera razmjerno su niske simetrije, obično rastu izduženi u jednom smjeru i lako se raspadaju u lamele okomite na tu izduženu os.



Sl. 9. Nastajanje dalekog poretka u linearnom polimeru. a snopovi makromolekula, b neregularnost, c lente udružene u lamele, d monokristal polimera

Budući da svojstva polimera odražavaju stupanj središnjosti njihove strukture, a postoji velika raznovrsnost u razinama strukturiranja i u tipovima strukturnih jedinica, razumljiva su nastojanja da se barem bitne, kvalitativne značajke tog odnosa što jednostavnije karakteriziraju. U tu svrhu uveden je parametar zvan *stupanj kristalnosti* (bilo bi ispravnije zvati ga stupanj središnjosti), definiran ovako: ako je Y neko fizikalno svojstvo polimera i moguće je mjeriti doprinos Y_{krist} samo središnjih područja, tada je stupanj kristalnosti $X = Y_{\text{krist}}/Y_{\text{monokrist}}$ gdje

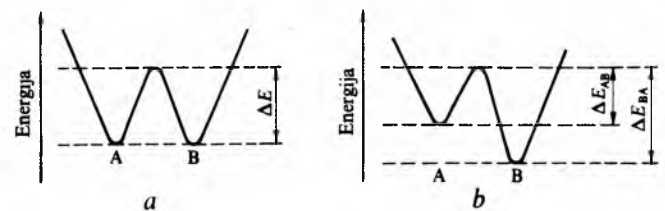
je $Y_{\text{monokrist}}$ iznos tog svojstva za uzorak s potpuno središnjom strukturom (monokristal). Stupanj kristalnosti ovisi o metodi kojom se mjeri, točnije o fizikalnom svojstvu na temelju kojeg se određuje, jer pojedine metode odražavaju različite aspekte središnjosti. Premda je stupanj kristalnosti fenomenološki parametar, koji sam po sebi ništa ne govori o stvarnoj strukturi polimera, i premda polazi od pogrešne pretpostavke da nema interakcija središnjih i nesredišnjih područja, u praksi je vrlo uporabljiv.

DINAMIKA POLIMERNIH STRUKTURA I RELAKSACIJSKE POJAVE

Budući da se makromolekula kao strukturna jedinica polimerne strukture ne može, s obzirom na susjedne makromolekule, pomaknuti odjednom kao cjelina, gibanje makromolekule u čvrstom stanju (prilikom mehaničkih deformacija polimera) i u kapljevitom stanju (prilikom tečenja polimerne taline) ostvaruje se serijom promjena konformacije makromolekule. Te se promjene ostvaruju toplinskim gibanjem pojedinih segmenata makromolekule. Mehanizam tih promjena može se objasniti jednostavnim predodžbom prema kojoj određeni segment, bez djelovanja vanjske sile, ima dva energijski ekvivalentna položaja, A i B (sl. 10). Ako segment u položaju A oscilira frekvencijom ν , tada je na temperaturi T vjerojatnost prijelaza iz položaja A u položaj B

$$w_{AB} = \nu \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (3)$$

gdje je k Boltzmannova konstanta, a ΔE potencijalna barijera koja opisuje sterička ograničenja gibanju segmenta zbog interakcije s drugim dijelovima makromolekule i drugim makromolekulama. U toplinskoj ravnoteži prijelazi iz A u B i iz B u A jednako su vjerojatni, $w_{AB} = w_{BA}$, i u prosjeku jednak je broj segmenata u položajima A i B, tj. jednako su vjerojatne konformacije ostvarivane pomoću segmenata u položajima A i B. Međutim, vanjska sila, npr. istezanje, može sniziti energijsku barijeru u jednom smjeru i učiniti prijelaze u tom smjeru vjerojatnijima. Ako je $w_{AB} > w_{BA}$, položaj B postat će vjerojatnijim, pa će energijski povoljnija konfiguracija biti ostvarena većim brojem segmenata u položaju B. Kad vanjska sila prestane djelovati, bit će opet $w_{AB} = w_{BA}$. Kako je više segmenata u položaju B, bit će više prijelaza iz B u A, što vodi uspostavljanju ravnotežnog stanja koje je prethodilo djelovanju vanjske sile.



Sl. 10. Različite konformacije (A i B) neke makromolekule. a energijski ekvivalentne, b energijski neekvivalentne

Ravnotežno stanje (statistička ravnoteža), prethodno narušeno vanjskim uzrokom (mehaničkom silom, električkim ili magnetskim poljem, temperaturnim gradijentom) koji je kasnije nestao, uspostavlja se toplinskim gibanjem kinetičkih jedinica u strukturi polimera. To se uspostavljanje ravnoteže naziva *relaksacijskim procesom*. Budući da je toplinsko gibanje statističkog karaktera, potrebno je uvijek neko konačno vrijeme za uspostavljanje ravnotežnog stanja. Ako je ΔY otklon veličine Y od ravnotežnog stanja u trenutku t , a veličina Y ovisi o stanju polimera (veličina Y može biti mehanička deformacija, električna ili magnetska polarizacija itd.), vrijedi

$$\Delta Y = (\Delta Y)_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (4)$$

gdje je $(\Delta Y)_0$ otklon veličine Y u trenutku $t = 0$ (početak promatranja), a τ konstanta za promatrani relaksacijski proces.

Ona ima dimenziju vremena i naziva se *relaksacijskim vremenom*, a služi kao mjera djelotvornosti relaksacijskog procesa. Budući da se statistička ravnoteža uspostavlja toplinskim gibanjem kinetičkih jedinica u strukturi polimera, relaksacijski procesi izrazito ovise o temperaturi.

Hijerarhija i superpozicija u konformacijama makromolekule uzrok su što polimeri imaju kinetičke jedinice različite veličine i različite složenosti, od molekulinih skupina u meru do znatnih segmenata makromolekule. Konceptijom relaksacijskog vremena moguće je obuhvatiti i ponašanje nadmolekulnih organizacija u polimeru. Zbog toga se ravnotežna stanja u polimeru ne ostvaruju samo jednim relaksacijskim mehanizmom, nego postoji raspodjela relaksacijskih vremena. Spektar relaksacijskih vremena sastoji se obično od nekoliko karakterističnih grupa relaksacijskih vremena koje se djelomično prekrivaju. Relaksacijska vremena molekulinih skupina u meru usporediva su s relaksacijskim vremenima niskomolekulnih tvari ($10^{-8} \dots 10^{-6}$ s), no segmenti relaksiraju na sobnoj temperaturi u sekundama i minutama, a neke nadmolekulne strukture danima i mjesecima. Koje će kinetičke jedinice sudjelovati i s kojim udjelom u uspostavljanju ravnotežnog stanja, ovisit će o temperaturi polimera i o visini potencijalne barijere za pojedine konformacijske promjene. Kinetičke jedinice jednake strukture mogu imati, već prema stupnju središnosti strukture u kojoj se nalaze, različita relaksacijska vremena: viši stupanj središnosti nameće višu potencijalnu barijeru toplinskom gibanju. U širokom temperaturnom intervalu pojedini relaksacijski mehanizmi postaju djelotvorni na temperaturama karakterističnima za promatrani polimer; to su tzv. relaksacijski prijelazi, koji se obično označuju kao α , β , γ itd.

Od relaksacijskih pojava vezanih uz polimere ističu se relaksacija naprezanja, efekt pamćenja, puzanje i elastični post-efekt.

Ako se polimer naglo elastično deformira, a ta se deformacija zatim održava konstantnom, pokazuje se da naprezanje potrebno za održavanje deformacije opada; ta se pojava naziva *relaksacijom naprezanja*. Vjeruje se da ona nastaje tako što se polimer naglo deformira promjenom valentnih kutova i duljina kemijskih veza (za što su potrebna znatna naprezanja), a zatim se postepeno isti iznos deformacije ostvaruje promjenama konformacije makromolekula, pa naprezanje opada. Tako polimeri, uz konstantno naprezanje, postepeno dostižu ravnotežnu deformaciju, to sporije što je temperatura niža, jer se to zbiva toplinskim gibanjem segmenata makromolekula. Ta se relaksacijska pojava naziva *puzanjem*. Ako su zamrznute neke kinetičke jedinice, koje inače na višim temperaturama sudjeluju u reverzibilnim deformacijama, mogu na nižim temperaturama, uz isto naprezanje, iznositi ravnotežnih deformacija biti manji. Ako se djelovanje vanjske sile naglo prekine, napregnuto tijelo postepeno uspostavlja nenapregnuto ravnotežno stanje svojih strukturnih jedinica u relaksacijskoj pojavi koja se naziva *elastičnim postefektom* i koja također izrazito ovisi o temperaturi.

Što je neko polimerno tijelo bilo više vremena u deformiranom stanju, to je potrebno i duže vrijeme da ta deformacija nestane. Polimer kao da pamti koliko je dugo bio deformiran, pa se ta pojava zove *efekt pamćenja*. Tumači se raspodjelom relaksacijskih vremena: dugotrajnija deformacija ostvarena je pomoću segmenata s duljim relaksacijskim vremenima, pa je i za nestajanje te deformacije potrebno više vremena.

Prilikom ireverzibilnih deformacija (plastičnih deformacija i tečenja) pomiče se centar masa makromolekule, ali se i takvo premještanje makromolekule zbiva po dijelovima, točnije, kooperativnim gibanjem segmenata te makromolekule u smjeru vanjske sile. Zato je i viskoznost polimera u kapljevitom stanju druge prirode od one u niskomolekulnim (newtonovskim) kapljevinama. Ako je \mathcal{F} statistički faktor kojim je opisan zahtjev za kooperativnim gibanjem segmenata (faktor \mathcal{F} je funkcija veličine makromolekule, odnosno stupnja polimerizacije Z), a \mathcal{A} je faktor koji opisuje intenzivnost gibanja pojedinog segmenta (faktor \mathcal{A} funkcija je temperature T i slobodnog volumena V_f), tada je viskoznost polimera

$$\eta = \frac{\mathcal{F}(Z)}{\mathcal{A}(T, V_f)} \quad (5)$$

S obzirom na toplinski karakter gibanja segmenata, ovisnost viskoznosti polimera o temperaturi u prvoj je aproksimaciji eksponencijalna

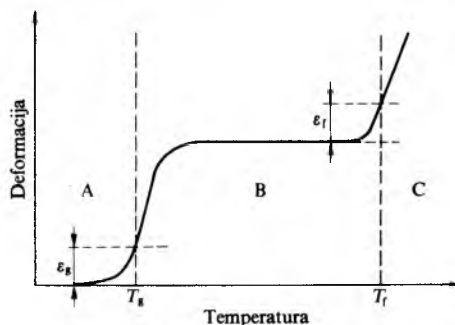
$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (6)$$

Predeksponencijalni faktor η_0 je onaj koji govori o vjerojatnosti zbivanja i ovisi o veličini makromolekule, dok je energija aktivacije ΔE gibanja segmenata neovisna o duljini lanca makromolekule. Budući da smično naprezanje mijenja energijsku situaciju za gibanje segmenata, viskoznost polimera nije konstanta, već ovisi o brzini tečenja, odnosno o smičnom naprezanju. Polimeri također pokazuju vremensku ovisnost viskoznosti, porast (reopeksiju) i smanjenje (tikotropiju), jer se u procesu tečenja zbivaju kontinuirane promjene u molekularnoj i nadmolekularnoj strukturi kapljevog polimera: efekti orijentacije i deformacije istegnutih makromolekula, rušenje lokalnih nadmolekulnih struktura i mehanokemijska destrukcija.

Specifična svojstva polimera izviru iz dinamike segmenata makromolekule kao specifičnih kinetičkih jedinica toplinskog gibanja polimera. Stoga svojstva polimera izrazito ovise o temperaturi, što se reflektira u tzv. deformacijskim stanjima, tipičnim za polimere. Svojstva su također vrlo osjetljiva na promjene u nadmolekularnoj strukturi koje utječu na energijsku barijeru u konformacijskim promjenama. Različiti stupnjevi središnosti nadmolekulne strukture posljedica su, npr., režima hlađenja polimerne taljevine, a na energijsku barijeru može se jednostavno utjecati i niskomolekulnim dodacima, što je jest osnovna ideja u tzv. inženjerstvu polimernih materijala.

DEFORMACIJSKA (RELAKSACIJSKA) STANJA POLIMERA

Deformacija polimernog tijela ne ovisi samo o naprezanju, već i o temperaturi, vremenu u kojemu se deformacija opaža (promatra) i brzini kojom se vanjska sila mijenja ili primjenjuje. Ovisnost deformacije, uzrokovane vanjskom silom, o temperaturi najbolje je izražena *termomehaničkom krivuljom*. S obzirom na veličinu i tip deformacije prema temperaturi, postoje tri izrazito različita deformacijska (relaksacijska) stanja (sl. 11): staklasto stanje, gumasto (viskoelastično) stanje i kapljasno (viskofluidno, viskoznofluidno, viskoznotekuće) stanje. Deformacijska stanja reflektiraju pokretljivost (gibljivost) makromolekule u toplinskom gibanju: polimeri prelaze iz jednog stanja u drugo na temperaturi pri kojoj se bitno mijenja prosječna energija toplinskog gibanja segmenata makromolekule.



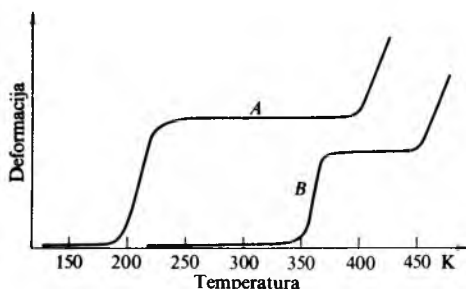
Sl. 11. Tipična termomehanička krivulja linearnog amornog polimera (poliizobutilen). A staklasto stanje, B gumasto stanje, C kapljasno stanje, T_g staklište, T_f temperatura prijelaza u kapljasno stanje, ϵ_0 i ϵ_f dogovoreni iznosi viskoelastične, odnosno viskofluidne deformacije

U staklastom stanju energija toplinskog gibanja segmenata nije dovoljna za svladavanje potencijalne barijere interakcija s drugim segmentima (vlastite i drugih makromolekula), pa se elastična deformacija ostvaruje promjenama valentnih veza i kutova. Zato je deformacija polimera u staklastom stanju istog tipa kao deformacije stakla i keramike, mala je po iznosu, nastaje i nestaje trenutno i vrlo približno slijedi Hookeov zakon elastičnosti.

U gumastom stanju energija toplinskog gibanja segmenata dovoljna je za svladavanje potencijalne barijere, pa makromolekula prelazi u konformaciju istegnutu u smjeru vanjske sile. Promjenom konformacije moguće je ostvariti mnogo veća elastična istezanja nego promjenom valentnih veza i kutova, no kako se ta visokoelastična deformacija ostvaruje toplinskim gibanjem, potrebno je za njeno razvijanje i njeno nestajanje neko konačno, relaksacijsko vrijeme. Ponekad se to vrijeme, ako se povezuje samo s nastajanjem deformacije, naziva retardacijskim vremenom. Maksimalna visokoelastična deformacija uz zadano naprezanje ostvarena je na onim temperaturama na kojima su svi segmenti uključeni u promjene konformacija. To je područje prikazano kao zaravan (plato) termomehaničke krivulje u gumastom području.

U kapljastom stanju pokretljivost segmenata toliko je velika da se oni kooperativno gibaju u smjeru vanjske sile, tj. u tom se smjeru premješta i centar masa makromolekule, što je ireverzibilna deformacija (tečenje).

Prijelazi između deformacijskih stanja ne zbivaju se skokovito, već postoje prijelazna temperaturna područja. Njihova je širina obično 20–30 K, ali uz nisku pokretljivost makromolekule može biti i 80–100 K. Prijelazna temperaturna područja uzrokovana su raspodjelom relaksacijskih vremena, a širina područja govori o uključivanju svih kinetičkih jedinica u ostvarenje deformacije. Dogovorom se ipak svaki prijelaz karakterizira nekom određenom temperaturom: prijelaz iz staklastog u gumasto stanje temperaturom T_g (staklišta, temperatura ostakljenja, temperatura staklastog prijelaza), a prijelaz iz gumastog u kapljasto stanje temperaturom T_f (sl. 11). Sporazumno se temperature T_g i T_f određuju kao one na kojima polimer doživljava određeni, dogovorom utvrđeni iznos visokoelastične (ϵ_g), odnosno viskofluidne deformacije (ϵ_f).



Sl. 12. Tipična termomehanička krivulja elastomera (A) i plastomera (B)

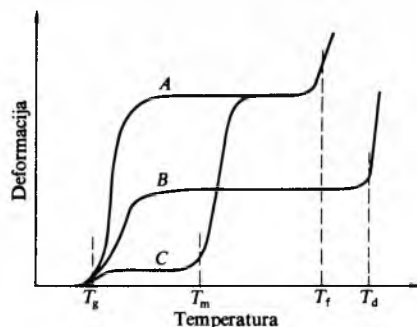
Termomehanička krivulja nije samo slika svojstava polimera, nego i slika uvjeta u kojima se ta svojstva ispituju. Kad bi, npr., sila djelovala u dužim vremenskim intervalima, pojedini iznosi elastičnog istezanja u prijelaznom području temperatura bili bi postignuti na nižim temperaturama, pa bi i karakteristične temperature T_g i T_f bile pomaknute prema nižim vrijednostima.

Termomehaničke krivulje linearnih amorfni polimera mogu se bitno razlikovati (sl. 12). Premda takvi polimeri mogu biti u gumastom stanju, oni se međusobno razlikuju s obzirom na to u kakvom se deformacijskom stanju nalaze na onim temperaturama na kojima se upotrebljavaju. Prema tome se i oni različito nazivaju (elastomeri, plastomeri, duromeri itd.). Takvo razlikovanje ovisi i o vrijednosti sile i brzini njene promjene; na nekoj nižoj temperaturi polimer može pokazati visokoelastična svojstva ako je deformacija dovoljno polagana, ali će se na istoj temperaturi lomiti (kršiti) ako je deformacija dovoljno brza.

Homologni niz amorfni linearni polimera pokazuje ovisnost termomehaničke krivulje o prosječnoj molekularnoj masi. Za polimere s dovoljno malim molekularnim masama temperature T_g i T_f ne razlikuju se, tj. polimer prelazi izravno iz staklastog u kapljasto stanje. U polimerima s većim molekularnim masama, u kojima već postoje segmenti kao kinetičke jedinice makromolekula, nastaje plato na termomehaničkoj krivulji, koji odgovara gumastom stanju polimera. Taj se plato s porastom

molekulne mase sve više proširuje jer tako raste i T_f , dok se T_g ne mijenja.

Termomehanička krivulja bitno ovisi o stupnju svedenosti strukture polimera (sl. 13). Umreženi polimer ostvaruje u istim uvjetima manju visokoelastičnu deformaciju od linearnog amorfni polimera, a područje prijelaznih temperatura iz staklastog u gumasto stanje obično je mnogo šire. Umreženi polimer ne može poteći (nema prijelazne temperature T_f), nego degradira na nekoj temperaturi T_d . Kristalasti polimer na temperaturi neznatno višoj od staklišta T_g ostvaruje malu visokoelastičnu deformaciju, jer su u kristalnoj rešetki velika energijska ograničenja promjeni konformacije makromolekula. Na temperaturi T_m (talište, temperatura kristalizacije) nestaje kristalnog poretka. Ako je $T_m = T_f$ kristalasti polimer postaje talina koja ireverzibilno teče. Međutim, ako je $T_m < T_f$, kristalasti polimer postaje amorfni i potpuno ostvaruje visokoelastičnu deformaciju.



Sl. 13. Ovisnost termomehaničke krivulje o stupnju svedenosti strukture polimera. A amorfni linearni polimer, B umreženi polimer, C kristalasti polimer s $T_m < T_f$

Promjene u termomehaničkoj krivulji nekog polimera mogu se pobuditi niskomolekulnim dodacima, tzv. plastifikatorima. Pri tom je polimer na neki način otapalo za plastifikator i molekule plastifikatora zauzimaju međupoložaje u polimeru. U elastomeru niskomolekulni dodaci snižuju T_f brže od T_g , tako da se smanjuje visokoelastični plato; kada plastifikatora ima tako mnogo da se zapravo radi o otopini polimera u plastifikatoru, gumasto stanje iščezava. U tvrdog plastici plastifikatori mogu različito utjecati. Za primjenu je interesantno postići gumasto stanje u nekom području temperatura time što se T_g snižuje brže od T_f . Ako se radi o polimeru s uskim gumastim područjem, to se područje može plastifikatorom proširiti.

DEGRADACIJA I TRAJNOST POLIMERA

Degradacijom polimera naziva se svaki proces kojim se umanjuju uporabna svojstva polimera. U tom, najširem, smislu degradacija se, dakle, odnosi na promjene i u molekularnoj i u nadmolekulnoj strukturi. U užem smislu degradacija je kemijski proces kojim se mijenja konfiguracija makromolekule. Tipičan je takav proces depolimerizacija kojom se smanjuje prosječna molekularna masa polimera, iako se ponekad depolimerizacijom olakšava njihova preradba ili primjena.

Degradacija može biti uzrokovana toplinom, mehaničkim naprezanjima, elektromagnetskim zračenjem, električnim poljima, utjecajem kisika i agresivnih kemikalija, biološkim i drugim faktorima. Najčešće je degradacija posljedica kombiniranog, istodobnog ili konsekutivnog, utjecaja više faktora. Tako su, npr., u toku preradbe polimeri izloženi istodobnom utjecaju topline, kisika i mehaničkih naprezanja, a u primjeni u atmosferskim uvjetima na polimere djeluje svjetlost, kisik, vlaga, naprezanja itd. Stoga je za praksu važno da se definira trajnost nekog polimera u određenim uvjetima.

Termička degradacija (razgradnja) posljedica je koncentracije energije toplinskog gibanja makromolekule u jednoj od njenih kemijskih veza. Za većinu polimera ta je energija pri temperaturama 200–300 °C dovoljna za kidanje veze, politetrafluoretilen ne mijenja se bitno ni na 400 °C, a postoje i mnogo temperaturno postojaniji polimeri. Termička se degradacija odvija radikalnim ili ionsko-radikalnim procesima. Uz prisut-

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 apsorbirani 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 (γ -zračenje, rendgensko zračenje) i čestično zračenje (α i β 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), τ_d , koja izrazito ovisi o temperaturi

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

gdje je τ_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), σ mehaničko naprezanje, γ 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 ($-ABBABAAA-$), 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