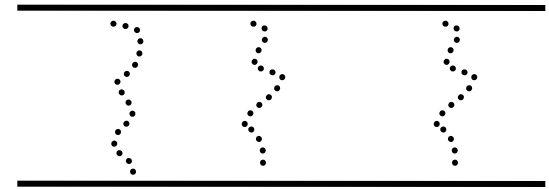


POLIMERI

KAJ SO POLIMERI ?

- Molekule, ki so sestavljene iz velikega števila gradnikov (atomov, ionov), imenujemo s splošnim izrazom **makromolekule**.
- **Polimeri** so snovi, ki so zgrajene iz takih makromolekul, v katerih se določena strukturna enota (iz majhnega števila gradnikov) velikokrat ponovi. Strukturna enota polimerov se imenuje "**mer**". **Meri so med seboj povezani s kovalentnimi vezmi, molekule pa s sekundarnimi kemijskimi vezmi** (van der Waalsova, vodikova vez, ...).
- Molekule polimerov običajno vsebujejo med 1000 in 100 000 gradnikov, tipična molekulska masa znaša med 10^4 in 10^6 g/mol.
- Uporablja se tudi naziv **plastične mase** - izhaja iz grške besede **plastikos**, kar pomeni oblikovnost, gnetljivost. Večina polimernih materialov ima namreč lastnost, da se pri določenih pogojih zelo dobro preoblikujejo.
- Ker se večina teh snovi pridobiva na umeten način in v naravi kot take ne obstajajo, jih imenujemo tudi **umetne snovi** (nemško Kunststoffe).
- **Kopolimer** je polimer, sestavljen iz dveh ali več različnih monomerov.

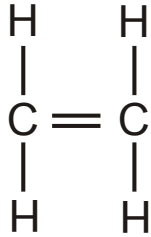
Med verigami: van der Waalsove vezi (2-3 kJ/mol)



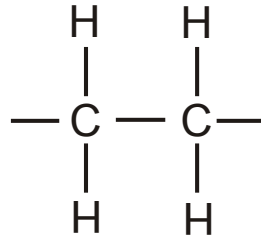
V posamezni verigi:
kovalentne vezi C-C (350 kJ/mol)

KAJ SO POLIMERI ?

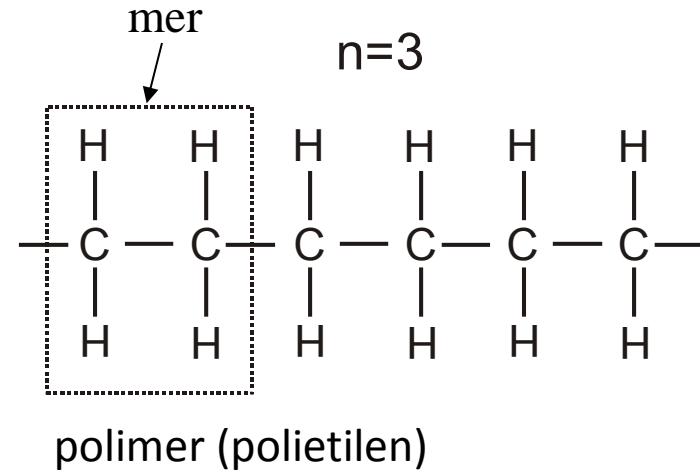
Primer:



Izhodna
spojina
(eten)



Radikal
izhodne
spojine
(etilen)

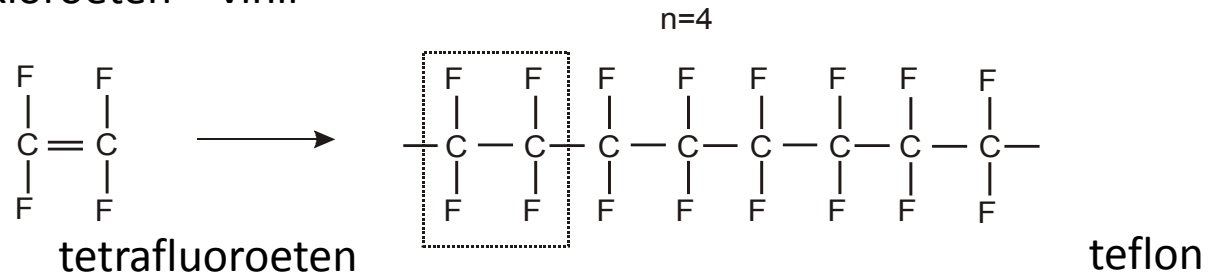
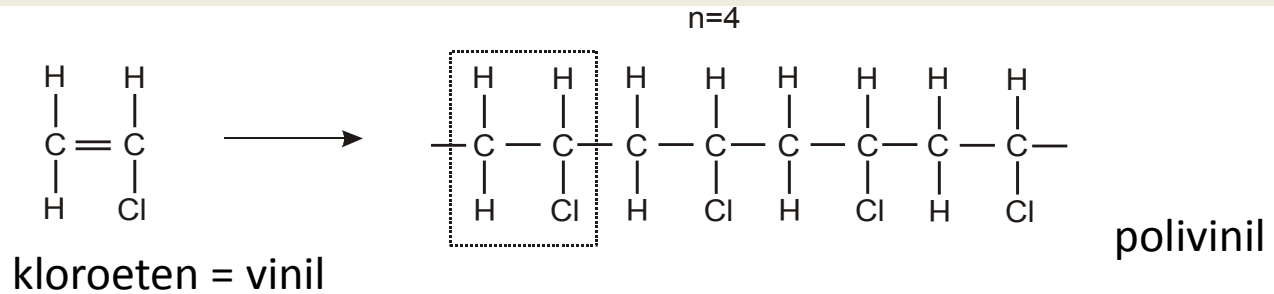


Z naraščajočim “n” se spreminjajo lastnosti polimera:

- Eten (**monomer**) je plin z vreliščem -105°C .
- Polietilen z “n” **med 3 in 8** je pri sobni temperaturi tekoč.
- Polietilen z “n” **med 10 in 1000** je mehak (voskast).
- Polietilen z “n” **nad 1000** pa postane pravi trden material.
- Z nadaljnjim naraščanjem “n” se spreminjajo mehanske lastnosti trdnine.

VRSTE POLIMEROV

Primeri:



Vrste kopolimerov glede na razpored monomerov:

a) ABABABABABABABAB

a) Izmenjajoči se (alternirajoči)

b) ABBBBBBBAAAAAAAAA

b) blok

c) ABBABABBBAAABAABA

c) naključni

d)
$$\begin{array}{ccccccc}
 & & & & & & \text{B} \\
 & & & & & & \text{B} \\
 \text{A} & \text{A} & \text{A} & \text{A} & \text{A} & \text{A} & \text{A} \\
 & & & & & & \\
 \text{B} & & & & & & \text{B} \\
 \text{B} & & & & & & \text{B} \\
 \text{B} & & & & & & \text{B} \\
 & & & & & & \\
 & & & & & & \text{B} \\
 & & & & & & \text{B}
 \end{array}$$

A - monomer 1

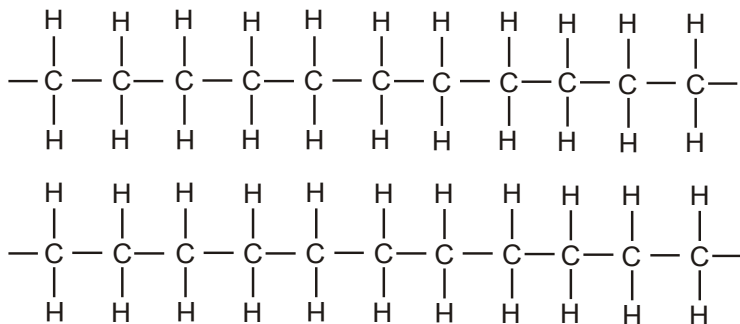
B - monomer 2

d) kopolimer s pripajanjem

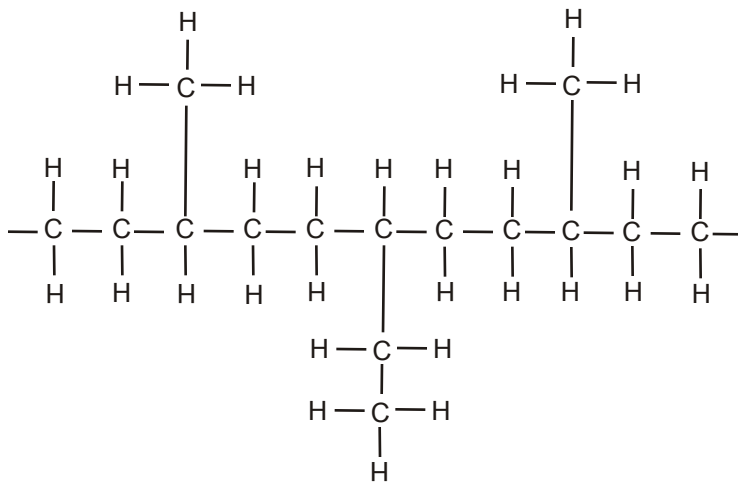
VRSTE POLIMEROV

Vrste polimerov glede na obliko polimerne molekule: linearni, razvejani in zamreženi

Linearni polimeri

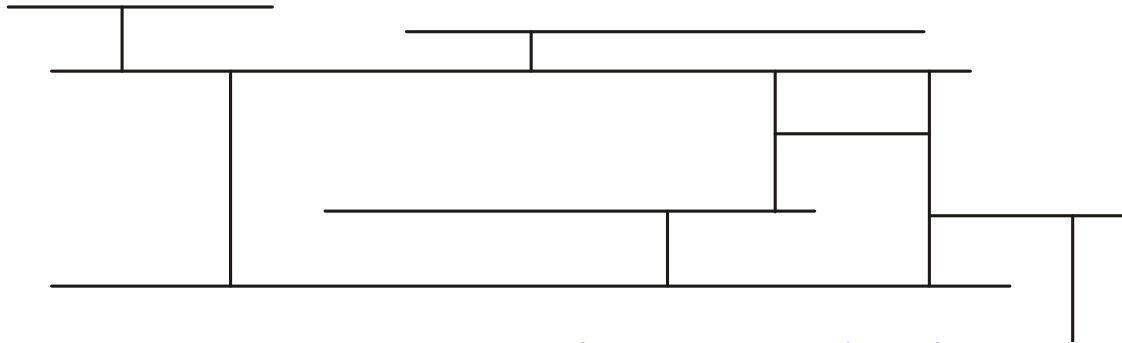


Razvejan polimeri



VRSTE POLIMEROV

Zamreženi polimeri



Posamezne verige povezujejo druge verige: kovalentne vezi povezujejo celoten material v treh dimenzijah (izjemno izboljšane mehanske lastnosti, elastičnost pa je zmanjšana – zamrežene verige se ne raztegujejo)

primer zamreženja: **vulkanizacija gume**

Poliizopren (glavna sestavina kavčuka) je

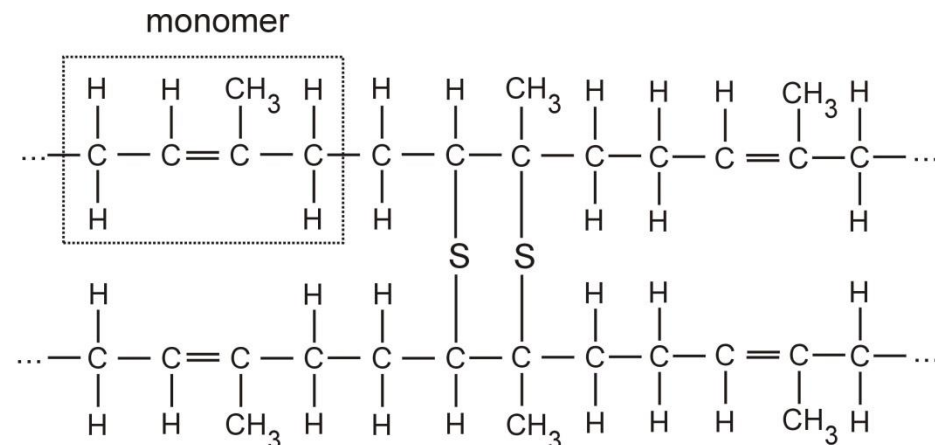
linearni polimer - **mehek, neobstojen**.

Če dodamo žveplo (vulkanizacija) se tvorijo kovalentni mostovi -S- med verigami.

Posledici sta dve:

- **Izboljšane mehanske lastnosti**
- **Izboljšana obstojnost v atmosferi**

(onemogočena je reakcija s kisikom na dvojne vezi)



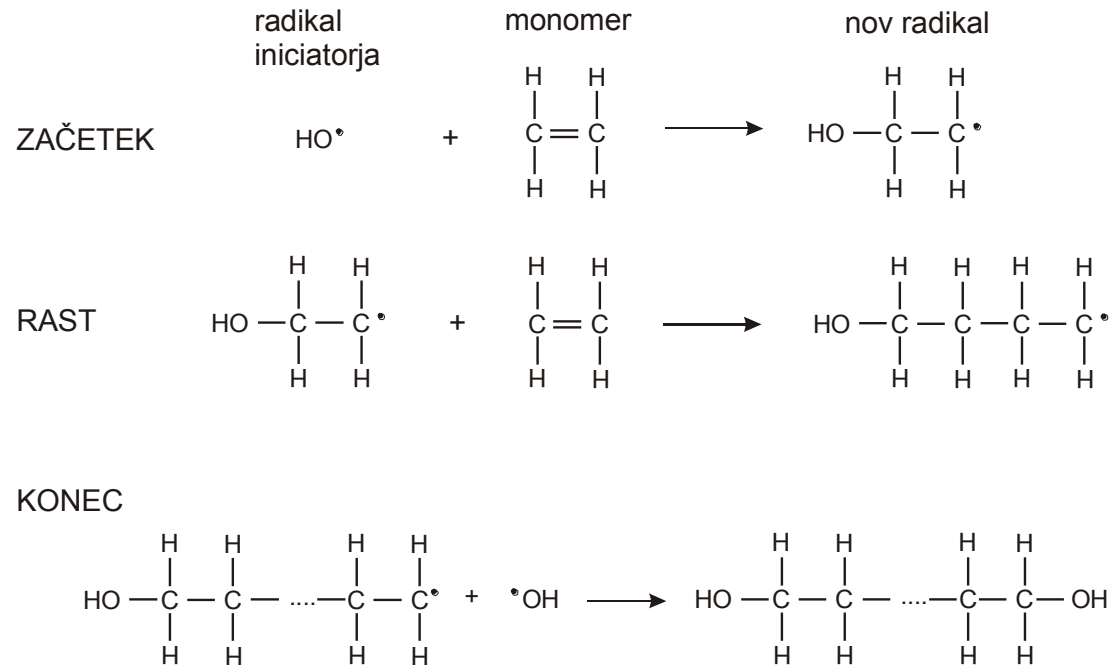
POLIMERIZACIJA

Polimerizacija je proces, pri katerem z združitvijo dveh ali več monomerov nastane molekula z enako sestavo, kot jo imajo monomeri, njena molekulska masa pa je enaka celoštevilčnemu mnogokratniku molekulskih mas izhodnih monomerov.

VRSTE POLIMERIZACIJE

VERIŽNA (adicijska)

Sproži jo posebna snov – iniciator: npr. amonijev persulfat, benzoil peroksid,... Iniciator najprej razpade na več radikalov, kateri reagira z monomerom, nastane nov radikal in ta proces se nadaljuje. Ta polimerizacija je zelo hitra (1 ms).

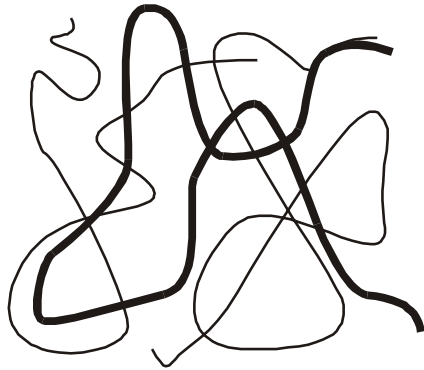


STOPENJSKA (kondenzacijska)

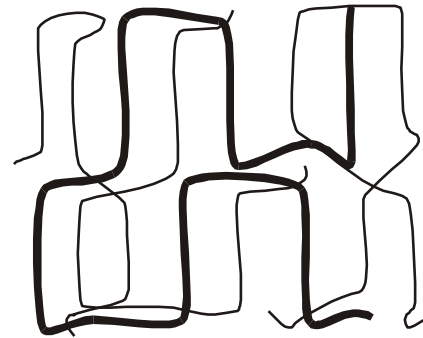
Monomeri zreagirajo tako, da se pri tem sprosti tretja snov (pogosto voda). Reakcija je postopna, najprej zreagirata dva monomera, nato nastali dimer zreagira z naslednjim monomerom Ker se izloča določena snov, se sestava polimera nekoliko razlikuje od sestave monomerov. Primeri: poliestri, poliamidi (najloni), polisiloksani (silikoni).

STRUKTURA POLIMEROV

STRUKTURA POLIMEROV - VELIKA ELASTIČNOST



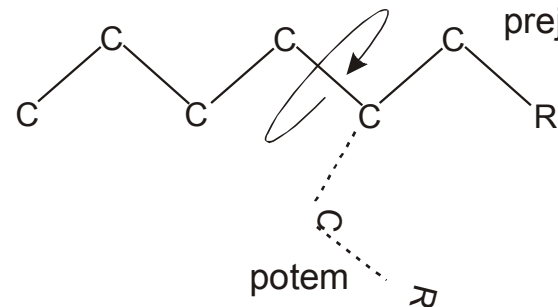
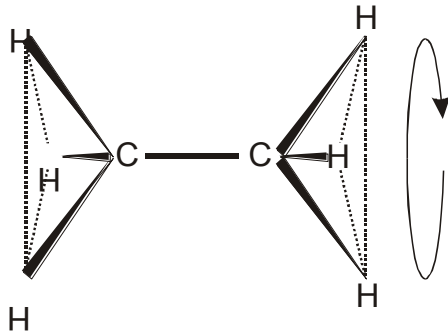
Amorfna struktura
(naključno zvite molekule)



Kristalinična struktura
(urejeno zvite molekule)

Zakaj so posamezne molekule zvite? Neprestana rotacija okoli vezi C-C.

Ob raztegovanju se molekule lahko raztegnejo za večkratno dolžino, ne da bi se pretrgale – elastičnost.



LASTNOSTI POLIMEROV PRI SEGREVANJU

DUROPLASTI (duromeri, angl. thermosetting polymers)

- zamreženi polimeri, ki so nastali s stopenjsko polimerizacijo
- pri segrevanju postanejo trdi in togi in taki ostanejo tudi po ohlajanju

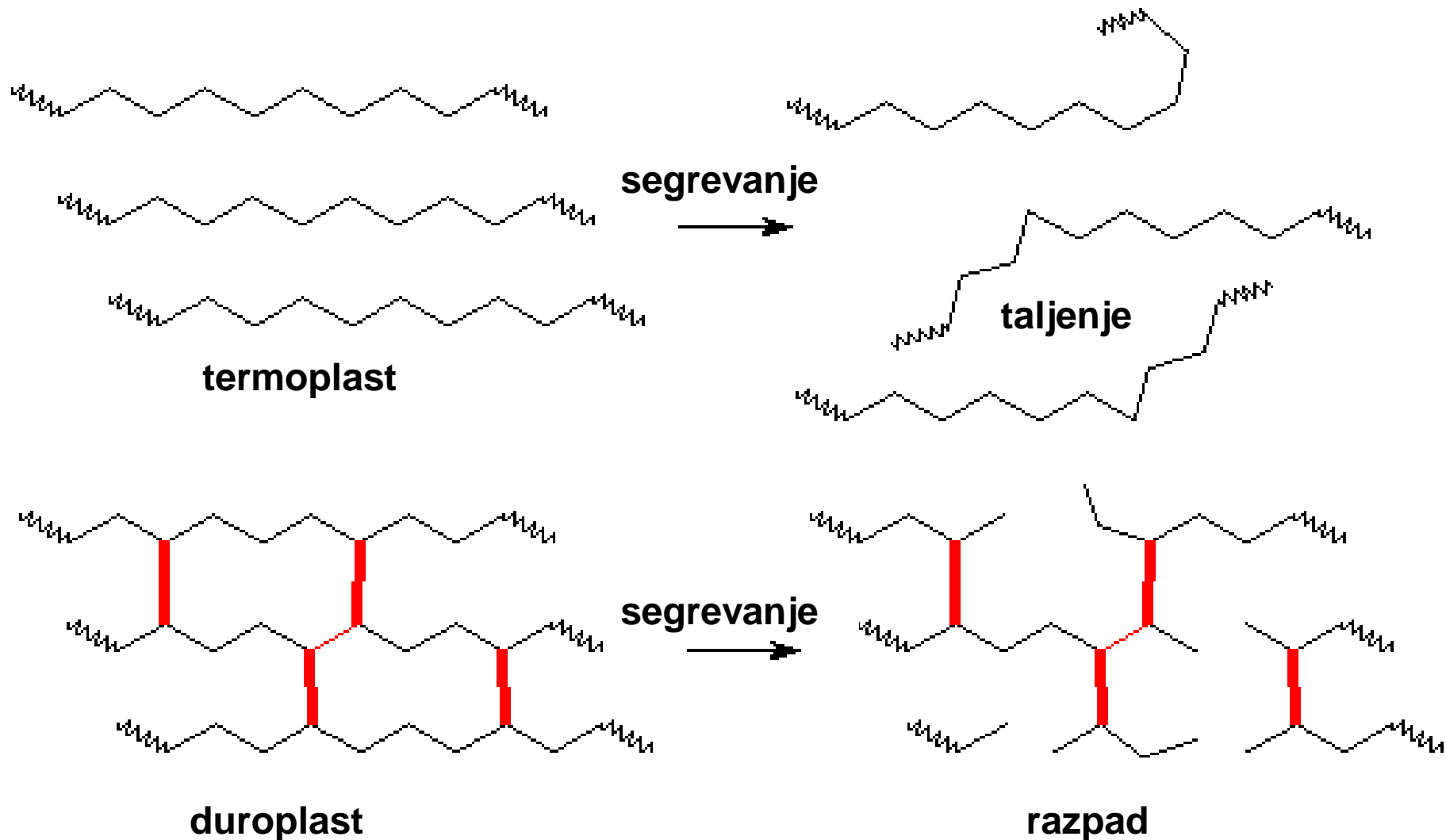
TERMOPLASTI (plastomeri, angl. thermoplastic polymers)

- linearni polimeri, ki nastanejo z verižno polimerizacijo
- pri segrevanju postanejo mehki, pri kasnejšem ohlajanju pa ponovno postanejo trdi, prehod trdo-mehko se običajno ponavlja tudi pri večkratnem segrevanju in ohlajanju

ELASTOPLASTI (elastomeri, angl. elastomers)

- močno se raztezajo že pri majhni mehanski napetosti

LASTNOSTI POLIMEROV PRI SEGREVANJU



LASTNOSTI POLIMEROV PRI SEGREVANJU

Primeri duroplastov

- Epoksidne smole – dvokomp. lepila, laki, veziva, laminati, notranja prevleka pločevink
- Aminoplasti – lepila v lesni industriji, impregnacija papirja, barve, pene za izolacijo
- Fenolformaldehidne smole – vtičnice, telefoni, držala, veziva za vezane plošče in laminate, plošče za tiskano vezje
- Poliuretani – pene, lepila, vlakna (tudi termoplasti)
- Silikoni – lepila, emajli, hidravlične tekočine
- Lateksi
- Polisečnina

Primeri termoplastov

- Polialkeni: PE, PP – steklenice, cevi, sodi, pene, folije, lepila, vlakna, filmi, plošče
- Poliamidi (Nylon) – nova vlakna “Kevlar”
- Polistireni – toplotni izolatorji, ohišja za aparate, pakiranje, notranost hladilnikov
- Polivinilkloridi – talne obloge, okna, rolete
- Politetrafluoroetilen (teflon) - obloge, cevi, tesnila
- Polimetilmetakrilat – organsko steklo, obloge
- Poliestri – vlakna, filmi
- Polikarbonati – strešni elementi
- ABS - ohišja aparatov, telefoni, kopirni stroji, sesalniki, igrače, kovčki

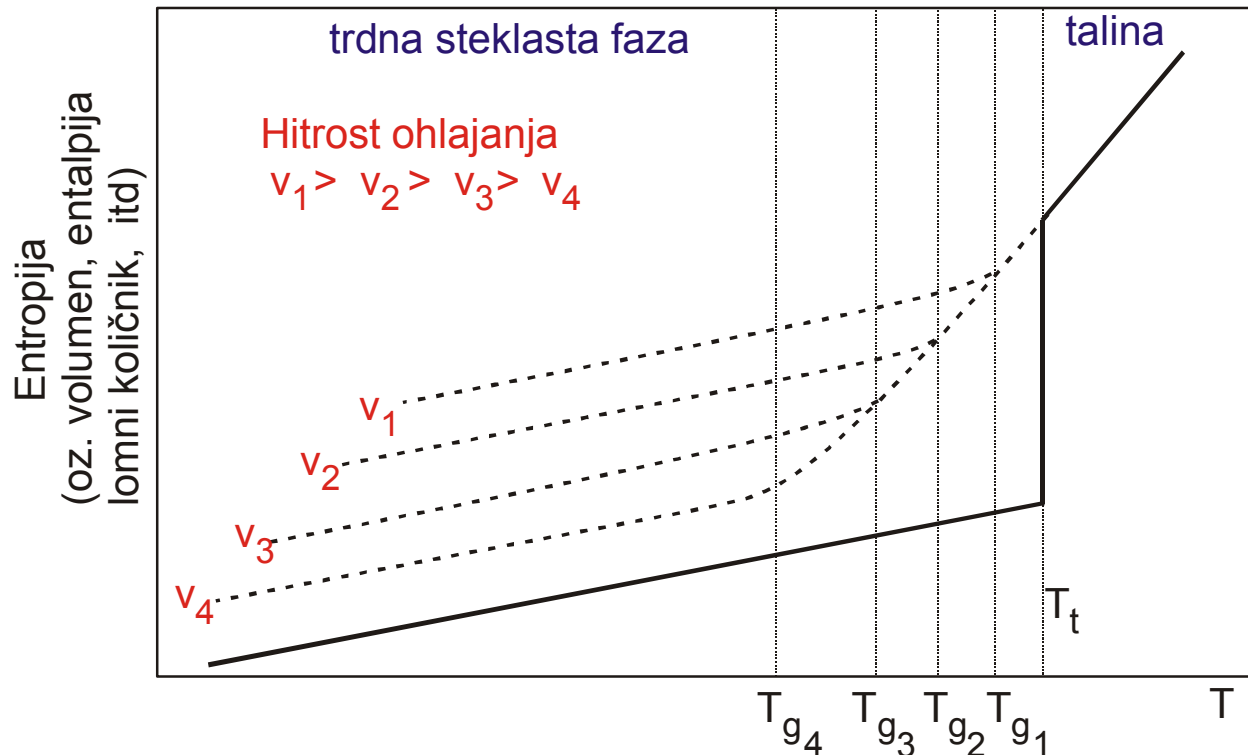
Primeri elastoplastov

- Naravne gume
- Sintetične gume

LASTNOSTI POLIMEROV PRI SEGREVANJU

Kaj je T_g ?

Pri ravnotežnem ohlajanju termoplasti pri **temperaturi tališča** T_t kristalizirajo (entropija, volumen, entalpija, lomni indeks se skokovito zmanjšajo). Pri neravnotežnem ohlajanju se talina termoplasta podhladi, entropija, volumen, itd. se enakomerno manjšajo do **temperature steklastega prehoda** T_g , ko polimerne molekule postanejo toge, t.j. ne morejo se več translacijsko premikati, rotirati. Zato se pri temperaturah, nižjih od T_g , prej navedene veličine manjšajo precej počasneje kot nad T_g .



LASTNOSTI POLIMEROV PRI SEGREVANJU

VPLIV RELACIJE MED T_t IN T_g NA LASTNOSTI

Na osnovi znanih T_t in T_g vrednosti za dani termoplast lahko torej sklepamo o nekaterih njegovih lastnostih. Običajno nas zanima predvsem relacija med T_g in T_t ter lastnostmi pri sobni temperaturi, pri kateri materiale najbolj pogosto uporabljamo.

Veljajo naslednja “pravila”:

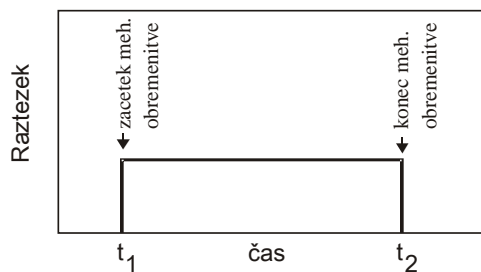
1. Če sta obe T_t in T_g nižji od sobne temperature, je polimer tekoč.
2. Če je T_t višja, T_g pa nižja od sobne temperature, je polimer bodisi podhlajena talina bodisi kristaliničen.
3. Če sta obe T_t in T_g višji od sobne temperature, ima polimer lastnosti, podobne kristalu (je krhek, trd itd.).

Posebej zanimiv je primer, naveden pod točko 2., z lastnostmi podhlajene taline, ki v sebi združuje mehanske lastnosti tako taline kot trdne snovi.

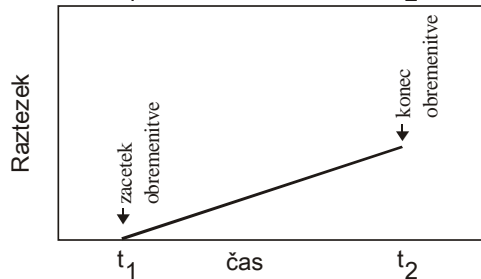
VISKOELASTIČNA DEFORMACIJA

Odvisnost raztezka od časa po obremenitvi materiala za:

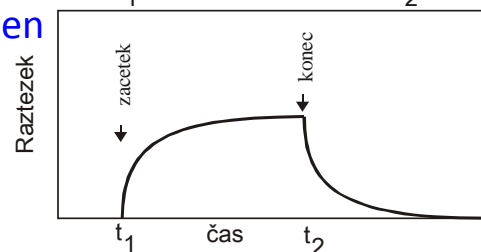
elastičen material



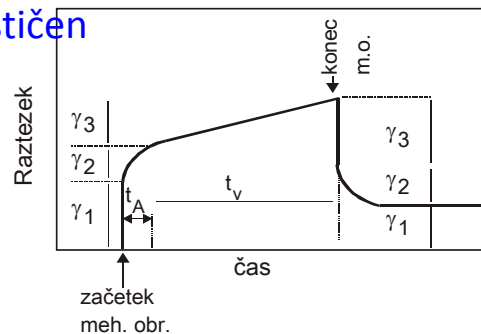
viskozen material



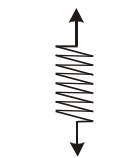
anelastičen material



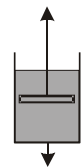
viskoelastičen material



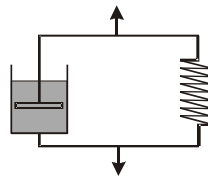
nadomestne sheme



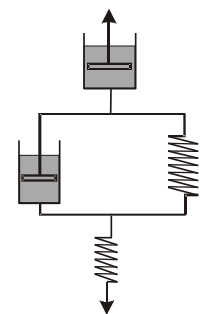
elastičnost



viskoznost



anelastičnost



VISKOELASTIČNA DEFORMACIJA:

Podhlajeno talino počasi natezno obremenimo s konstantno silo. Začet raztezek je posledica elastičnih, nadaljnji pa anelastičnih in viskoznih lastnosti.

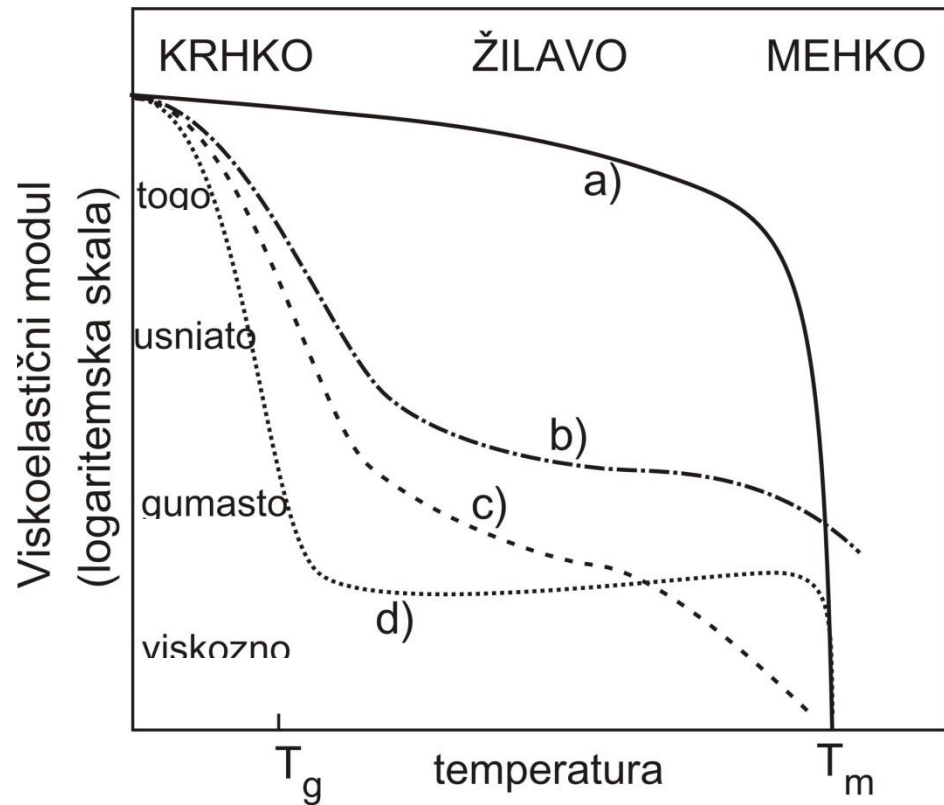
Primer realne krivulje in nadomestne sheme

VISKOELASTIČNA DEFORMACIJA

VISKOELASTIČNI MODUL

Viskoelastični modul kot funkcija temperature za:

- a) kristaliničen polimer
- b) zamrežen polimer
- c) amorfen polimer
- d) elastomer



- a) tog
- b) usnjat
- c) gumast
- d) viskozen

Ker se s spreminjanjem raztezka spreminja mehanizem, po katerem pride do raztezanja, je smiselno uvesti posebno veličino, ki povezuje te mehanizme: **viskoelastični modul**, ki ga definiramo kot razmerje med celotno strižno obremenitvijo in celotnim raztezkom podhlajene taline. Na sliki so prikazani viskoelastični moduli v odvisnosti od temperature za različne tipe polimernih materialov. Oblika krivulj je podobna za vse navedene primere, razen za kristalinični polimer. Pod T_g imajo vsi materiali zelo velik viskoelastični modul, kar pomeni, da so togi in krhki - podobni steklu. Itd.

POLIMER	PREDNOST	SLABOST
Epoksidne smole (100 % trdna oblika)	Velika trdnost, HDT, Se veže na mokre površine, Odlična kemijska obstojnost, majhni skrčki sušenju	Sčasoma porumeni Počasno sušenje
Epoksidne smole (vodne disperzije)	Nizka viskoznost, okolju prijazna, lahko čiščenje	Porumeni, omejena kemijska obstojnost, počasno sušenje
Poliuretan	Fleksibilen, žilav, odporen proti abraziji	Slaba vezavnost, pod vplivom vlage se tvorijo plini, lahko porumeni
Polisečnina	Fleksibilen, žilav, odporen proti abraziji, hitro sušenje	Omejena vezavnost, potrebuje prednamaz, omejena kemijska odpornost, rumeni
Poliester (vinilester)	Žilav, Najboljša kemijska odpornost, dober material za obloge	Se znatno krči, potrebuje prednamaz, stirenski vonj, možna strupenost
Poliakrili (reaktivni)	Ne rumenijo, Nizka viskoznost, Hitro sušenje	Vonj, Nekateri so krhki, Visoka cena, Sušenje je lahko problematično, Nizka kemijska obstojnost
Akrilni lateks polimeri	Permeabilnost, Odpornost na okoljske vplive	Omejena zmrlnska odpornost, nizka kemijska obstojnost
Silikonske smole	Nabolj dolgoživa tesnila, barvna stabilnost, se ne starajo	Visoka cena, večkrat potrebuje prednamaz
Silani	Se dobro vsrkava, Nizka viskoznost, dobra prepustnost za zrak	Lahko razpoka na površini