

8. ПОЛИМЕРНИ МАТЕРИЈАЛИ

Полимери¹ представљају широку и разноврсну класу материјала чију грађу карактерише постојање макромолекула. Макромолекул није само молекул са великим бројем атома, већ молекул у коме је велики број атома организован тако да се састоји од великог броја структурних јединица које се понављају и називају се **мери**. Број типова понављаних јединица у једном макромолекулу је мали и износи само један или два.

Полимерни молекули синтетизују се процесом полимеризације из одговарајућих **мономера**² као полазног материјала. Број понављаних јединица у полимерном молекулу назива се степен полимеризације \overline{DP} (енг. degree of polymerization), а производ степена полимеризације и молекулске масе понављане јединице \overline{M}_0 једнак је молекулској маси полимерног молекула \overline{M}_n :

$$\overline{M}_n = \overline{DP} \cdot \overline{M}_0 \quad (8.1)$$

Полимери, дакле, настају успостављањем хемијских веза између једноставнијих органских молекула-мономера. Ако је степен полимеризације низак (око 10), а молекулска маса $\overline{M}_n \leq 1500$, онда се молекул назива олигомером. Минималан број мера у неком молекулу, као услов да би то био полимерни молекул, није дефинисан. Најчешће се као критеријум за тај минимални број узимају карактеристична својства полимера у појединим физичким стањима.

Сматра се да већина хемијских супстанци, укључујући и елементарне (P, As, Sb, S, Se, Te итд.) може под повољним условима да полимеризује, тако да се може говорити о полимерном стању материје. Полимери се могу налазити у чврстом или течном агрегатном стању.

¹Реч полимер је сложеница која потиче од грчких речи: *πολυ*, која значи "многа" и *μερος*, "део".

²Погрешно је рећи да је полимерни молекул састављен од мономера, јер се мер и полазни мономер разликују. Мери су у полимерном молекулу међусобно повезани хемијским везама, што доводи до прерасподеле електронских густина у полазном мономеру, а у процесу полимеризације често долази и до већих промена.

Полимери су углавном органског порекла и састоје се претежно од угљеника, водоника, кисеоника и азота, док неоргански полимери не садрже угљеник већ су грађени од макромолекула који садрже неорганске основне ланце и бочне групе атома. Хемијске везе између атома у макромолекулу су ковалентне. Условно се може узети да се под макромолекулом сматра молекул који садржи више од 1000 атома и има релативну молекулску масу већу од 10000. Због врло великог броја атома садржаних у макромолекулу, полимери имају врло велике релативне молекулске масе, које премашују 1000000. Међутим, макромолекули полимерних материјала су различитих величина, па се описују средњим вредностима $\overline{M}_{n, sr}$, које би требало да прати и податак о расипању око средње вредности.

8.1. КЛАСИФИКАЦИЈА ПОЛИМЕРНИХ МАТЕРИЈАЛА

У полимерне материјале се убрајају разни индустријски пластични материјали, затим каучук, гума, смола, целулоза, као и протеини и нуклеинске киселине (RNK и DNK) итд. Полимерни материјали могу се на основу порекла поделити на природне и синтетичке полимере.

8.1.1. Природни полимери

У **природне полимере** спадају протеини, ензими, скроб, целулоза итд. Они могу бити биљног и животињског порекла (кожа, свила). Природни полимерни материјали биљног порекла су смоле различитих дрвећа (слика 8.1.), нпр. каучук (природна гума која се користи за најквалитетније гуме тркачких аутомобила, авиона и специјалних возила), јантар (ћилибар, фосилна смола која се користи за израду накита и лакова), колофонијум (смола бора и других врста четинара, користи се у производњи гуме, лепкова итд) и шелак (смола источноиндијског дрвећа, за производњу лакова, лепкова, електричну изолацију).



Слика 8.1. Смоле биљног порекла: каучук, јантар, колофонијум и шелак (редом).

8.1.2. Синтетички полимери

Синтетички полимери се још називају и полипласти³. Шездесетих година претпрошлог века је из природних компоненти индустријском синтезом произведен целулоид, који је нашао широку примену пре свега као замена за слоновачу. Међутим, због лаке запаљивости и тешког гашења данас се ретко користи. Четрдесетак година након целулоида почела је индустријска синтеза првог вештачког полимерног материјала, бакелита⁴.

На основу понашања при загревању и еластичних својстава полипласти се могу поделити у четири велике групе: пластомери, дуромери, еластомери и еластопластомери.

Пластомери

Пластомери су синтетички полимери који загревањем омекшавају, а хлађењем прелазе у чврсто стање. Процес загревања и хлађења може се понављати све док при загревању не дође до хемијских реакција које би делимично промениле структуру. Структура пластомера је углавном линеарна, са дугим молекулима. Пластомерни ланци повезују се и slabим секундарним везама (Ван дер Валс-овим силама) или јачим секундарним везама (водоникове везе). Секундарне везе су знатно слабије (око 10 пута) од примарних ковалентних веза између атома и молекула. Пластомерни материјали имају велику чврстоћу и димензиону стабилност.

Типични представници су: полиетилен PE, који је делимично кристалне структуре (замућен), поливинил хлорид PVC, који је аморфан и прозиран, полиамид PAN (најлон), који има велику жилавост и издржљивост на хабање и тефлон PTFE (политетрафлуоретилен), који је на собној температури мек, веома жилав и велике истегљивости.

Дуромери

Дуромери при порасту температуре не омекшавају. Формиран комад се не може преобликовати и при довољно високим температурама долази до спонтане разградње и сагоревања. Имају умрежену структуру која настаје ковалентним повезивањем полимерних ланаца, услед чега имају велику тврдоћу и могу да се користе као конструкцијски материјали.

Типичан представник ових материјала је бакелит, од кога се израђује алат, телефони, утичнице, пластичне плоче итд.

³Пластична маса је полимерни материјал у поступку прераде са додацима за прилагођавање условима коришћења.

⁴Полиоксибензилметиленигликоланхидрид, познат под називом бакелит, добија се у реакцији кондензације фенола и формалдехида.

Еластомери

Еластомери имају изражена еластична својства, наине на собној температури се могу истезати до најмање двоструке дужине од првобитне и тренутно се враћају на њу након престанка деловања спољашње силе. Молекули су међусобно повезани мањим бројем попречних веза. Типичан представник је гума, која се може добити из дрвета каучука или вештачким путем, а користи се првенствено у производњи аутомобилских гума. У ову групу материјала спадају и силикони, полиуретани итд.

Еластопластомери

Еластопластомери имају слична еластична својства као еластомери, али при порасту температуре омекшавају и при опадању температуре очвршћавају као пластомери.

Често се дуомери и пластомери називају пластичним масама, а еластомери и еластопластомери гумама. У термопластичне полимере спадају: полиетилен PE, поливинил хлорид PVC, полиметилакрилат PMA, поливинил ацетат PVA и полиизобутилен PIB, док су термостабилни полимери: фенолалдехиди, епоксиди, полиестри, полиуретани и силицијум-органски полимери.

Према примени, произведеним количинама и цени могу се разликовати:

- **масовне пластичне масе** (пластомери), које се користе за израду производа који су изложени умереним механичким, топлотним и електричним оптерећењима (амбалажа, кућишта, примена у грађевинарству), израђују се у великим количинама и имају ниске цене,
- **инжењерске пластичне масе**, које се користе при већим механичким, топлотним и електричним оптерећењима, производе се у мањим количинама од масовних и имају више цене,
- **специјалне пластичне масе**, које се користе при великим механичким, топлотним и/или електричним оптерећењима, производе се у малим количинама за специјалне потребе и имају више цене од инжењерских пластичних маса.

8.2. СТРУКТУРА ПОЛИМЕРА

Са физичког аспекта разликују се два нивоа структурне грађе полимера:

- **молекуларна структура**, која указује на хемијски састав, начин повезивања атома и основних јединица у макромолекулу, конфигурацију,

односно просторни распоред атома или атомских група и конформацију, односно геометријски облик молекула или скупова молекула;

- **надмолекуларна структура**-морфологија, која подразумева међусобни распоред макромолекула и начин њиховог организовања у више организационе облике, дефинише међусобне везе (Ван дер Валс-ове и водоничне) макромолекуларних ланаца.

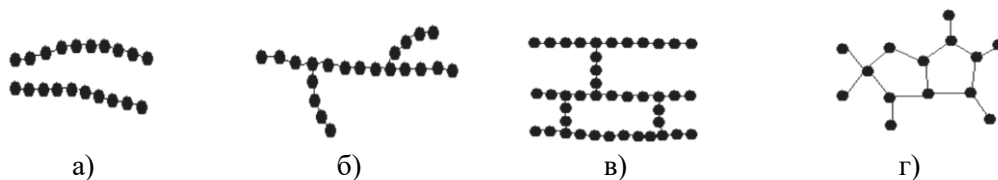
8.2.1. Молекуларна структура

Полимерни макромолекули настају успостављањем хемијских веза између једноставнијих молекула-мономера. Полимери формирани од само једне врсте мономера називају се хомополимери, док се полимери формирани од две или више врста мономера називају кополимерима.

Физичке особине полимера зависе не само од карактеристика појединих молекула, већ у знатној мери и од структурног распореда молекуларног ланца.

8.2.1.1. Структурни распоред молекуларног ланца

Структурни распоред молекуларног ланца може бити: линеаран, разгранат, умрежен и просторно умрежен (слика 8.2.). На формирање одређене структуре знатно утичу коришћене методе полимеризације.



Слика 8.2. Структурни распоред молекуларног ланца: а) линеаран, б) разгранат, в) умрежен, г) просторно умрежен.

Линеарни макромолекули настају тако што групе које се понављају формирају ланчану, односно линијску структуру. Унутар макромолекуларних ланаца мономери су узајамно повезани ковалентним везама, док су ланци узајамно повезани Ван дер Валсовим силама. Овакав тип структуре формирају, нпр. полиетилен PE, поливинил хлорид PVC, полиамид PAN (најлон) и још неки полимери.

Разгранати макромолекули настају тако што при њиховом формирању долази до бочног одвајања грана које су ковалентно повезане са основним ланцем. Нова разграната структура смањује густину полимерног материјала. Овакву структуру имају бројни пластомери: полистирен PS, политетрафлуоретилен PTFE, полиметил метакрилат PMMA, полиамид PA итд.

Умрежена структура је типична за еластомере код којих су основни суседни ланци местимично повезани ковалентним везама.

Просторно умрежена структура може се добити од мономера са три везна атома угљеника С. Полимери са оваквом структуром, епокси, имају изузетно добре механичке и термичке особине.

8.2.1.2. Хемијска структура макромолекула

Хемијска структура полимера одређена је бројем, врстом и просторним распоредом атома у мономеру, као и бројем и врстом мономера и начином њиховог везивања.

Макромолекул полиетилена РЕ, на пример, добија се спајањем молекула етилена (етена). Поливинил хлорид PVC настаје од исте структуре заменом једног водониковог атома атомом хлора Cl, док полипропилен PP настаје заменом једног водониковог атома групом CH₃. Тефлон настаје када се сва четири атома водоника замене атомима флуора F. Хемијске структурне формуле претходно наведених полимера, као и одговарајућих мономера, дате су у табели 8.1.

Табела 8.1. Структурне формуле појединих полимера.

назив полимера	мономер	структура макромолекула
полиетилен РЕ	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{ccccccccc} & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \\ & & & & & & & & & \\ - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - \\ & & & & & & & & & \\ & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \end{array}$
поливинил хлорид PVC	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{Cl} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{ccccccccc} & \text{H} & & \text{Cl} & & \text{H} & & \text{Cl} & & \text{H} \\ & & & & & & & & & \\ - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - \\ & & & & & & & & & \\ & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \end{array}$
полипропилен PP	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{CH}_3 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{ccccccccc} & \text{H} & & \text{CH}_3 & & \text{H} & & \text{CH}_3 & & \text{H} \\ & & & & & & & & & \\ - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - \\ & & & & & & & & & \\ & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} \end{array}$
политетрафлуоретилен PTFE -тефлон	$\begin{array}{c} \text{F} & & \text{F} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{F} & & \text{F} \end{array}$	$\begin{array}{ccccccccc} & \text{F} & & \text{F} & & \text{F} & & \text{F} & & \text{F} \\ & & & & & & & & & \\ - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - \\ & & & & & & & & & \\ & \text{F} & & \text{F} & & \text{F} & & \text{F} & & \text{F} \end{array}$

8.2.2. Надмолекуларна структура

Надмолекуларна структура је састављена од структурних елемената већег реда у односу на атоме у молекуларној структури. Настаје као резултат просторног уређивања молекула услед деловања међумолекуларних привлачних сила. Надмолекуларна структура полимера може имати различите ступене уређености, од блиског поретка какав је у аморфном чврстом стању до далеког поретка какав је у кристалима. Између блиског и далеког поретка, полимери могу имати и друге међуступене уређености, као што је уређеност у једној или две димензије (оријентисаност) и уређеност унутар већег броја сложених структурних елемената.

Морфологија макромолекула последица је различитих надмолекуларних структура полимера. У односу на надмолекуларну структуру полимери могу бити: аморфни, кристални, кристаласти и течно кристални.

8.2.2.1. Аморфна структура полимера

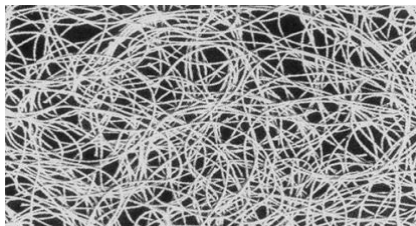
Аморфна полимерна структура карактерише се одсуством било којег правилног поретка макромолекула. Према својствима агрегатног стања полимера могу се разликовати стакласто (енг. glassy), гумасто (енг. rubbery) и течно или вискофлуидно стање.

Стакласто стање представља аморфни облик полимера у чврстом стању које се може добити наглим хлађењем растопа, док се течно стање реализује у растопу. Гумасто стање представља међуфазу која се јавља на довољно високим температурама. Тада долази до интензивног топлотног кретања делова молекула, али без кретања макромолекула као целине, што омогућава заузимање потпуно неправилне глобалне конформације молекула.

Надмолекуларна структура аморфних полимера још увек није потпуно разјашњена. Најчешће се аморфно стање полимера описује моделом статистичког клупка⁵ (енг. random coil model), односно као скуп мање или више испреплетених макромолекула, као што је приказано на слици 8.3.

Постоје различита схватања о надмолекуларној структури аморфних полимера, тако да су осим модела статистичког клупка развијени и други модели.

⁵Paul J. Флогу, добитник Нобелове награде за хемију 1974. године, за откриће статистичког клупка и организације полимерних ланаца.



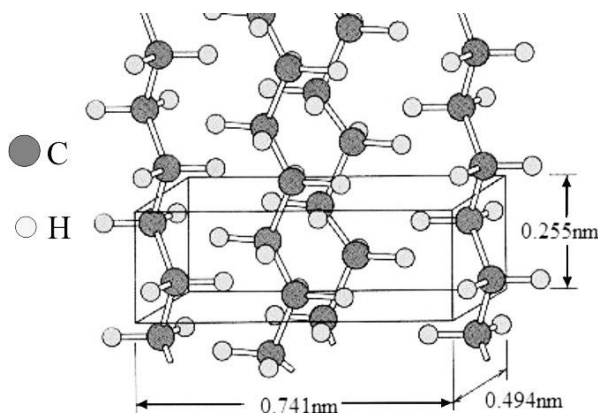
Слика 8.3. Аморфна структура полимера.

По овим моделима ипак постоје бар неки елементи далеког поретка и они описују неке врсте збијеније надмолекуларне структуре или различите степене савијања ланаца у аморфном стању, у односу на модел статистичког клупка.

8.2.2.2. Кристална структура полимера

Осим аморфних полимерних структура могу се формирати и полимерне структуре са правилним распоредима молекула, односно кристалне структуре. Основни услов за стварање кристалних полимера је постојање конфигурацијски регуларних макромолекула и конформација велике геометријске правилности. На могућност настајања кристалних подручја утичу међумолекуларна привлачења, тако да што су јаче секундарне везе између линеарних макромолекула то је већа склоност према стварању уређених кристалних подручја.

Полимери који су склони настајању кристала су нпр. полиетилен, полиамид 6.6 итд. Уређена, кристална орторомбична структура полиетилена приказана је на слици 8.4., где је означена елементарна ћелија у облику квадра димензија $0.741\text{nm} \times 0.494\text{nm} \times 0.255\text{nm}$. Висок степен гранатости полиетилена отежава уређену кристалну организацију његових молекула.

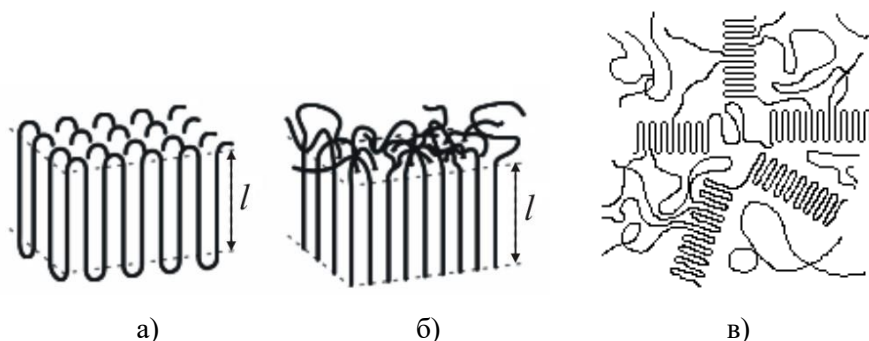


Слика 8.4. Кристална орторомбична структура полиетилена.

Крути полимери као што су полистирен, поливинил хлорид и др. имају мали или скоро никакав степен кристаличности, јер врло велика крутост умрежених макромолекула потпуно спречава настајање уређених кристалних подручја. Такође, и врло велика еластичност спречава настајање кристалних подручја, тако да еластомери имају аморфну структуру.

Полимери могу кристалисати из растопа и раствора у процесу образовања центара кристализације услед топлотних флукуација и затим раста кристала на рачун привлачења и фиксирања делова молекула уз формирану клицу. Идеални монокристални узорак би требало да се формира од ланаца који су потпуно опружени и паралелни међусобно, али је таква структура веома ретка.

Савитљиви полимерни ланци при кристализацији из разређених раствора могу формирати тзв. **ламеле**, дебљине (10 – 20) nm које слагањем формирају ламеларне кристале (слика 8.5.a). Формирање ових кристала објашњава се теоријом савијеног ланца (енг. folded chain theory) по којој се полимерни ланци савијају дуж ланца у правилним размацима дужине (10 – 15) nm са заокретима у облику слова U и формирају ламелу. Смер полимерних ланаца нормалан је на раван ламеле, а дебљина ламела l је једнака размаку између заокрета снопа. Један ланац може учествовати у формирању једне или више ламела.



Слика 8.5. а) Ламеларна кристална структура полимера добијена из раствора,
 б) ламеларна кристална структура полимера добијена из растопа,
 в) сферолитна структура полимера.

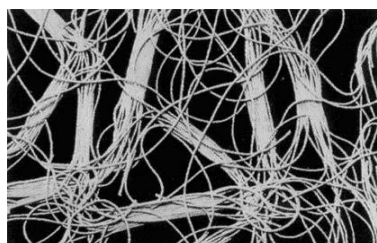
Поред правилног савијања ланца типичног за кристализацију из разређених раствора, молекули могу имати и другачији облик ламеларног кристала. Могу се формирати дугачке петље које се враћају у површину кристала (енг. switchboard model), као што је приказано на слици 8.5.б) или слободни крајеви ланца који нису уграђени у кристал. Овакви облици карактеристични су за кристализацију из растопа.

Најчешћи структурни облици полимера који настају у процесу брзе кристализације из растопа су тзв. **сферолити** (слика 8.5.в). Сферолити представљају сферно обликовану кристалну структуру са компликованим скупом ламеларних јединица. Раст сферолита почиње из једне клице из које се лепезасто шири уз увијање и гранање траке ламеларних јединица. Монокристали полимера имају ниску симетрију, углавном расту издужени у једном смеру или површински у једној равни.

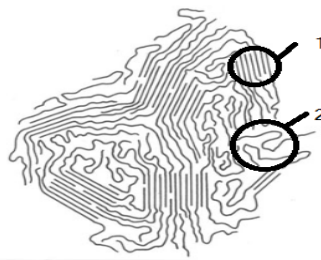
Посебним поступком кристализације из растопа индуковане напоном могу се добити једноосно оријентисане кристалне структуре, **микрофибрили**, односно влакна.

8.2.2.3. Кристаласта структура полимера

Већина полимера има тзв. **кристаласту структуру** и састоји се од кристалних и аморфних подручја, односно подручја са уређеним и савијеним ланцима и подручја са насумично заплетеним ланцима (слика 8.6.а). Према теорији савијеног ланца аморфна подручја представљају дефекте у кристалној фази, као што су неправилно савијени делови ланаца, петље ван површине кристала, слободни крајеви ланаца, заплетеност ланаца итд. Према другој теорији, теорији ресастих мицела (енг. fringed micelle theory), будући да дужина макромолекула може бити 1000 пута већа од величине кристалних подручја, један полимерни ланац може пролазити кроз више кристалних (1) и аморфних (2) подручја, као што је приказано на слици 8.6.б).



а)



б)

Слика 8.6. а) мешовита аморфно-кристална структура,
б) аморфно-кристална структура по теорији ресастих мицела.

Међусобни однос кристалних и аморфних подручја дефинише **степен кристаличности** полимера. Изражава се као запремински или масени однос кристалне и аморфне фазе и може износити (5-95)%. Већина особина кристаличних полимера зависи од степена кристаличности. На пример, већи удео кристалне фазе у полимеру повећава густину, тврдоћу, чврстоћу и постојаност према растварачима, док већи удео аморфне фазе повећава еластичност.

8.2.2.4. Течнокристална структура полимера

Посебан тип надмолекуларне структуре је течнокристална уређеност. Дуги полимерни ланци могу формирати течнокристалну фазу само уколико имају ограничену покретљивост. Полимерни течни кристали загревањем изнад тачке топљења не прелазе директно у изотропну течност већ пролазе кроз више фазних стања и фазних прелаза, из вишег у мање уређено стање. Сви прелази су првог реда јер су промене запремине и топлотног капацитета у зависности од температуре и притиска дисконтинуиране.

На основу физичких особина течнокристални полимери се могу поделити на лиотропне и термотропне.

Лиотропни течнокристални полимери формирају уређени раствор у концентрисаним растворима, када се достигне одређена критична концентрација. На пример, код производње влакана концентрација полимерног раствора је приближно 30%. Ови полимери се разграђују при температурама нижим од температуре топљења.

Најчешће, лиотропни течни кристали имају нематичке мезофазе и већина полимера овог типа су полиамиди са ароматичним групама. Погодни су за добијање високомодулских влакана. Лиотропни течни кристали са хетероцикличном хемијском структуром имају изузетну топлотну стабилност. Међутим, оксидацијом угљениковог атома у ланцу полимер се разграђују и губи својства. У лиотропне течне кристале спадају и неки природни полимери, нпр. деривати целулозе или неки полипептиди.

Најзначајнији лиотропни течнокристални полимери су полиарамиди: Кевлар и Номекс, који се најчешће примењују као влакна. Њихова чврстоћа на истезање је већа од чврстоће челичних влакана истог пречника, при чему је њихова маса пет пута мања од масе челичних влакана.

Термотропни течнокристални полимери задржавају уређеност молекула и у растопу јер се не разграђују при температури топљења. Већина термотропних полимера су ароматични кополиестри. Наиме, хомополимерни ароматични полиестри имају превисоку тачку топљења да би могли формирати термотропне течнокристалне фазе без разградње, али им се тачка топљења снижава кополимеризацијом.

Постоји више комерцијалних термотропних полиестера са јако различитом хемијском структуром и одличним високотемпературским карактеристикама. Комерцијално се најчешће производе две групе термотропних течнокристалних полимера: Вектра и Ксидар (на бази хидроксibenзенове киселине и деривата нафталина). Одликују се добрим

електричним, механичким и хемијским својствима, тако да се најчешће употребљавају као конструкцијски материјали и за израду влакана.

Треба нагласити да се лиотропни и термотропни полимери не употребљавају у течнокристалном стању. Ово стање је погодно за њихову прераду и формирање уређене структуре ниске вискозности. У употребном облику су у кристалном стању.

Посебна група течнокристалних полимера су еластомерни течни кристали који имају структуру течнокристалних мрежа насталих умрежавањем линеарних основних ланаца са бочним мезогеним групама.

8.3. ФИЗИЧКА И ФАЗНА СТАЊА ПОЛИМЕРА

Полимери показују врло специфична својства фаза и могу се наћи само у два фазна стања и то: у чврстом и течном, а не могу се наћи у гасовитој фази.

Наиме, због величине макромолекула количина топлоте која је потребна за одржавање система у гасовитом стању толико је велика да пре долази до кидања хемијских веза него до прелаза у гасовито стање. Да би се остварило течно стање молекули морају бити покретљиви. Уколико су везани хемијским или јаким физичким везама то је могуће постићи тек кидањем тих веза.

Полимери се не могу у потпуности описати само овим фазним стањима, већ се описују са неколико физичких стања.

8.3.1. Физичка стања полимера

Различита физичка стања полимера настају као последица покретљивости делова и читавих макромолекула, под дејством топлоте. У зависности од температуре могућа су три физичка стања полимера:

- стакласто, кристално,
- вискоеластично или гумасто и
- вискофлуидно или течно.

Стакласто, кристално и вискоеластично физичко стање одговарају чврстој фази, док вискофлуидно стање одговара течној фази. До прелаза из једног у друго стање долази на одговарајућој температури која зависи од конфигурације, конформације и међуинтеракције молекула.

У **стакластом и кристалном** стању не постоји покретљивост ни делова нити читавих макромолекула, већ само осцилаторно кретање атома

око равнотежног положаја, тако да се мењају само међуатомске валентне везе и углови. Код кристалног стања постоји уређеност дугог домета, док се стакласто стање карактерише краткодметном уређеношћу.

У **вискоеластичном** стању енергија топлотног кретања делова довољна је да савлада потенцијалну баријеру интеракције са другим деловима, што доводи до промене конформације макромолекула. У овом стању постоји покретљивост делова али не и читавих макромолекула.

У **вискофлуидном стању**, због повећаног топлотног утицаја, присутна су велика кретања делова и читавих макромолекула и не постоји уређеност система.

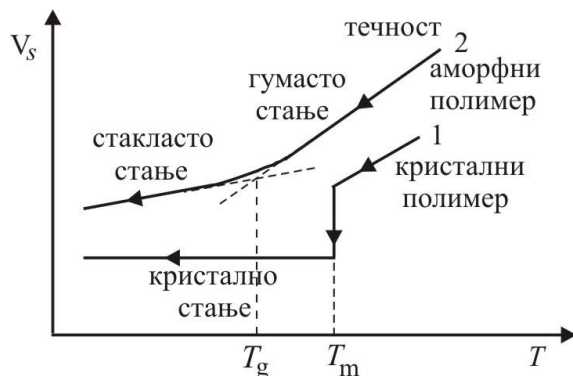
Загревањем полимера повећава се покретљивост најпре делова, а затим и читавих ланаца, тако да чврсти полимери прелазе из стакластог или кристалног стања, преко вискоеластичног у вискофлуидно стање. Обрнуто, снижавањем температуре полимер пролази кроз сва три стања у супротном смеру.

Прелази из једног у друго физичко стање карактеришу се одговарајућим температурама прелаза:

- **температура остакљивања** T_g , при којој долази до прелаза из стакластог у вискоеластично стање,
- **температура топљења** T_m , при којој долази до топљења кристалне фазе,
- **температура течења** (флуидности) T_f , при којој долази до прелаза из вискоеластичног у вискофлуидно стање.

Чврсти полимери могу бити у кристалном или стакластом физичком стању, тако да су могућа два типа прелаза из чврстог у течно стање. То је топљење, прелаз кристала из уређености далеког у уређеност блиског поретка и остакљивање, прелаз при коме чврсти полимер добија карактеристике течности без промене фазе, односно уз задржавање краткодметне уређености. Остакљивање, дакле, није прави фазни прелаз ни првог ни другог реда, већ се једино може посматрати као тзв. квази-прелаз другог реда.

Физичка стања полимера и температуре прелаза најчешће се приказују кривом зависности специфичне запремине V_s од температуре T (слика 8.7.). На слици је ова зависност приказана за кристални (1) и аморфни полимер (2).



Слика 8.7. Зависност специфичне запремине од температуре за кристални (1) и аморфни полимер (2).

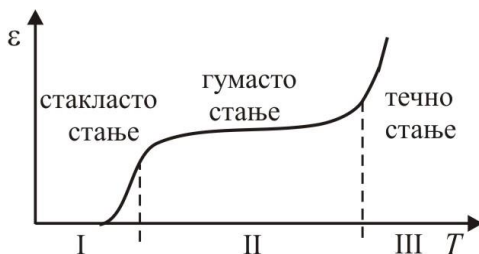
Због уређености молекула специфична запремина кристалних полимера знатно је мања у односу на аморфне.

8.3.2. Деформацијска стања полимера

Деформација ε полимерног тела зависи од примењеног напона σ , температуре T , времена t за које се деформација посматра и брзине промене спољашње силе dF/dt :

$$\varepsilon = f(\sigma, T, t, dF/dt) \quad (8.2)$$

Зависност деформације од температуре приказује се термомеханичком кривом, која се добија загревањем испитиваног узорка задатом брзином (нпр. $1^\circ\text{C}/\text{min}$), уз константни напон. Типична термомеханичка крива линеарног аморфног полимера приказана је на слици 8.8.



Слика 8.8. Термомеханичка крива линеарног аморфног полимера.

Може се уочити да у односу на величину и тип деформације постоје три различита деформацијска стања полимера. То су: I - стакласто, II - вискоеластично или гумаasto и III - вискофлуидно или течност, која су по својим карактеристикама физичка стања, тако да се деформацијска стања називају уједно физичким стањима.

У **стакластом стању** енергија топлотног кретања није довољно велика да би делови молекула могли да савладају потенцијалну баријеру интеракције са другим деловима сопствених и других макромолекула. Деформација је еластична, следи Хуков закон и остварује се променама валентних веза и углова. Деформација полимера у стакластом стању истог је типа као деформације стакла и керамике, мала је по износу и настаје и нестаје тренутно.

У **вискоеластичном стању** енергија топлотног кретања делова молекула је довољна за савладавање потенцијалне баријере па макромолекули прелазе у конформацију издужену у смеру деловања спољашње силе. Због промене конформације могуће је остварити много већа еластична истезања него променом валентних веза и углова, али је за њено настајање и нестајање потребно неко коначно тзв. релаксацијско време. Максимална вискоеластична деформација остварује се при температури при којој су све кинетичке јединице укључене у промену конформације, што је приказано платоом термомеханичке криве у области II.

У **вискофлуидном стању** покретљивост кинетичких јединица је довољно велика да долази до њиховог кретања у смеру спољашње силе. То доводи до премештања центара масе макромолекула у смеру силе, што представља иреверзибилну деформацију, односно вискозно течење.

Прелази између деформацијских стања не дешавају се скоковито, на тачно одређеној температури, већ се одигравају у прелазним температурским интервалима, ширине $(20 - 30) ^\circ\text{C}$. Код слабо покретљивих макромолекула ширина прелазног подручја може износити и стотинак степени. Прелазно подручје последица је постепеног укључивања свих кинетичких јединица у промене конформације, односно остварење деформације. Договорно је, ипак, сваки прелаз окарактерисан само једном температуром прелаза. Температуре прелаза су основно својство датог полимера повезане са његовом структуром.

Остакљивање, односно прелаз из стакластог у вискоеластично стање, показује дисконтинуитет другог извода Гибсове енергије, што омогућава мерење T_g као корисног параметра за теоријску и практичну анализу својстава полимерног материјала.

Топљење представља прави термодинамички фазни прелаз I реда. Тачка топљења T_m код полимера, слично тачки остакљивања, није оштра температура прелаза, већ постоји прелазна област температура због постојања аморфних подручја у кристалним полимерима.

Течење не представља фазни прелаз јер је то кинетички а не термодинамички параметар (стање система са једне и друге стране температурског прелазног подручја није у термодинамичкој равнотежи). Температура течења T_f такође није оштро дефинисана, већ постоји температурска област у којој долази до иреверзибилне деформације полимера.

Стакласти прелази карактеристични су за аморфна подручја пластомера и еластомера. Испод T_g полимер је тврд и крт, док је на температурама изнад T_g гумаст, вискоеластичан јер скоро сви делови макромолекула могу да ротирају. И сами називи еластомер, пластомер и дуромер су управо настали према деформацијском стању у близини собне температуре.

Кристаласти полимери, на пример, полиетилен, полипропилен, полиамид итд. садрже аморфна подручја, па имају температуру остакљивања T_g која расте са повећањем ограничења молекуларних кретања кристалита. Многи кристални полимери имају две тачке остакљивања, нижу, која се односи на потпуно аморфно подручје и вишу, која се односи на кристално подручје и зависи од морфологије и степена кристалне уређености. За полиетилен се нпр. у литератури могу наћи подаци за чак три тачке остакљивања.

8.4. ОСОБИНЕ ПОЛИМЕРНИХ МАТЕРИЈАЛА

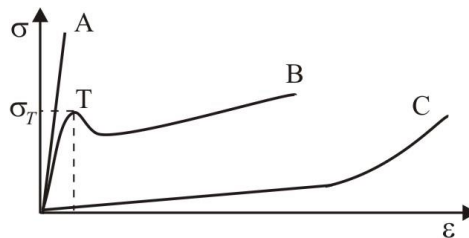
8.4.1. Механичке особине полимера

Испитивања механичких особина полимера показала су да полимерни материјали могу бити крти, пластични и еластични. Механичке особине зависе од температуре и вредности карактеристичних величина су увек ниже од одговарајућих за метале и керамике.

За највећи број полимера карактеристична механичка величина је затезна чврстоћа β_z (табела 8.2). За време испитивања мери се сила која настаје при истезању тела, као и његово истезање, што се приказује кривом напон-деформација (истезање), која обухвата неколико карактеристичних подручја.

Подручје пропорционалности обухвата деформацију која се у потпуности подвргава Хуковом закону по коме је напон σ пропорционалан деформацији ε (вредности модула еластичности E за поједине полимере су дате у табели 8.2.). Са овим подручјем, у највећој

мери се поклапа подручје еластичности у коме материјал показује еластична својства. Након престанка деловања спољашње силе која изазива деформацију материјал ће се тренутно вратити у првобитно стање. Границу пропорционалности, тј. напон након кога однос напона и деформације више није константан, тешко је проценити на кривој и она се тешко одређује експериментално. Карактеристичне криве напона у зависности од деформације за: крти полимер А, пластични полимер В и потпуно еластични полимер С, приказане су на слици 8.9. Може се уочити да се пластични полимер понаша слично металима.



Слика 8.9. Карактеристичне криве напона у зависности од деформације за: крти полимер А, пластични полимер В и потпуно еластични полимер С.

Напон течења σ_T је изразита тачка (Т) на кривој карактеристична за пластични полимер. То је граница након које у процесу деформације испитиваног тела нагло опада напон, настају микропукотине и материјал попушта због промене унутрашње структуре. Процес настао након напона течења резултује неповратном, пластичном деформацијом полимера. То је подручје тзв. хладног развлачења где при готово константном напону долази до повећања деформације. Ово представља подручје пластичности у коме материјал задржава облик и по престанку дејства силе. Пластичне деформације расту све док не дође до кидања тела.

Деформација полимера у општем случају има три компоненте:

$$\varepsilon = \varepsilon_I + \varepsilon_{II} + \varepsilon_{III} \quad (8.3)$$

где је ε_I -еластична деформација, ε_{II} -вискоеластична (гумаста) деформација и ε_{III} -вискофлуидна деформација (вискозно течење). Удео сваке од компонената у укупној деформацији зависи од температуре, напона и трајања спољашње силе.

Еластична деформација је са термодинамичког становишта повратна деформација, што значи да се топлота настала механичким радом уопште не губи. Током деформације еластичних материјала расте њихова унутрашња енергија, односно потенцијална енергија молекула, што доводи до реверзибилне промене дужине хемијских веза и величине валентних углова. Еластична деформација се јавља код аморфних полимера испод

тачке остакљивања, а код кристалних полимера испод тачке топљења и одликује се:

- линеарном зависношћу напрезања и деформације,
- независношћу од брзине деформације,
- малом деформацијом у односу на напон и
- малим издужењем до кидања

Вискоеластична или гума ста деформација је повратна деформација. Механизам деформације објашњава се повећањем топлотног кретања, односно већом покретљивошћу делова макромолекула, што доводи до реверзибилног извођења макромолекула из равнотежног стања. Молекул се деформисањем доводи у стање ниже ентропије (вишег степена уређености), па је повратност процеса одраз тежње ка повећању ентропије.

Вискоеластична деформација одликује се сложеном зависношћу деформације од напона и зависи од времена деловања напона. Карактерише се:

- нелинеарном зависношћу напона и деформације,
- релативно великом деформацијом у односу на напон и
- врло великим издужењем до кидања.

Оваква врста деформације јавља се код аморфних полимера изнад тачке остакљивања и у растопима кристалних полимера. Не јавља се код нискомолекуларних материјала већ је карактеристична за одређене врсте полимерних материјала. Материјали код којих је вискоеластична деформација доминантна називају се вискозноеластичним. Типични представници су еластомери.

Вискофлуидна деформација, односно вискозно течење представља неповратну деформацију. Остварује се кооперативним кретањем делова макромолекула и премештањем центара масе макромолекула. Одликује се:

- нелинеарном зависношћу напона и брзине деформације (не-Њутнова зависност), при чему једино за врло мале брзине напона (смицање) та зависност постаје линеарна,
- постепеним развојем деформације неограничено у времену.

Течење се јавља код аморфних полимера изнад тачке течења. За разлику од еластичних и вискоеластичних деформација које се описују разним врстама модула (напон/деформација), вискофлуидна деформација описује се вискозношћу η (напон/брзина деформације). Тела код којих је доминантна вискофлуидна деформација називају се еластовискозним телима јер је уз вискофлуидну у сваком тренутку присутна и вискоеластична деформација.

8.4.2. Топлотне особине полимера

Особине полимерних материјала зависе од промене температуре, притиска и фазног стања. Познавање топлотних особина омогућује оптимизацију процеса прераде у циљу побољшања квалитета производа и уштеде топлотне енергије. Најважније топлотне карактеристике полимерних материјала су топлотна проводност и специфични топлотни капацитет.

8.4.2.1. Топлотна проводност

Пренос топлоте кроз материјал описује се топлотном проводношћу λ ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) која се дефинише као количина топлоте која се преноси кроз дати пресек одређеним температурским градијентом. Пренос топлоте кроз материјал остварује се енергетски подстакнутим кретањем молекулских група (транслацијом, ротацијом и вибрацијом). Тај процес је дифузан, релативно спор и резултује малом топлотном проводношћу код аморфних материјала, док су код кристалних материјала вибрациона кретања суседних атома и група атома јако повезана па је и топлотна проводност већа.

То објашњава ниску вредност топлотне проводности полимерних материјала (табела 8.2). Кристални полимери (PE, PP, PTFE итд.) имају нешто већу топлотну проводност него аморфни полимери (PVC, PMMA, PS итд.). Код већине кристалних полимера λ се повећава са повећањем густине и степена кристалне уређености, док се код аморфних полимера повећава са повећањем молекулске масе, односно дужине ланаца, јер топлотна енергија тече слободније дуж ланаца него између њих.

Топлотна проводност полимера зависи од температуре и то тако да се код аморфних полимера повећава са порастом температуре јер се повећава покретљивост молекула, док се за кристалне полимере смањује јер се смањује степен кристалности. Те промене углавном износе до 10% у температурском интервалу (0 – 100) °C. Добри су топлотни изолатори на ниским температурама.

Топлотна проводност полимера се мења оријентисањем, односно растезањем полимерних ланаца. Долази до појаве анизотропије топлотне проводности, тако да долази до њеног повећања у правцу извлачења и смањења у равни нормалној на правац извлачења. Утицај растезања мање је изражен код аморфних пластомера него код кристалних. Код поливинил хлорида PVC који је продужен 300%, проток топлоте је два пута бржи у правцу оријентисања него нормално на тај правац.

За поједине полимере, који имају значајну примену, у табели 8.2. су дате вредности карактеристичних физичких величина: специфичне масе γ_s , затезне чврстоће β_z , модула еластичности E , издужења при кидању ε , температуре размекшавања T_R , топлотне проводности λ и термичког коефицијента линеарног ширења α_T .

Табела 8.2. Физичке особине полимерних материјала.

полимер физ. величина	полиетилен PE	поливинил хлорид PVC	поли- пропилен PP	полиамид (најлон) (PAN)	полиестер
γ_s (kN/m ³)	910-930	1350	900	1420	100-1400
β_z (MPa)	7-15	40	33-35	9	31-70
E (MPa)	120-140	2000-2800	900-1400	2750-3100	2800-7000
ε (%)	300-700	60	20-300	15-75	5
T_R (°C)	80	56-85	100-120	175	75-85
λ (W/mK)	0.13	0.16-0.29	0.88	0.21-0.23	0.17-0.19
α_T (10 ⁶ /°C)	120-140	50-60	120	1	100-150

8.4.2.2. Специфични топлотни капацитет

Специфични топлотни капацитет, c (J kg⁻¹ K⁻¹) дефинише се као количина топлоте коју треба довести јединици масе супстанце да би се температура повећала за 1К. Може се мерити при сталном притиску c_p или сталној запремини c_v . Чешће се користи c_p јер он укључује и утицај запреминских промена.

Специфични топлотни капацитет c_p углавном зависи од хемијске структуре, а мање од микроструктуре, тако да су разлике међу полимерима незнатне. Замена атома водоника Н тежим атомима, на пример флуора F или хлора Cl доводи до мање вредности за c_p . Аморфни полимери, због промене конформације, карактеришу се дисконтинуитетом специфичног топлотног капацитета у тачки остакљивања. Са друге стране, кристални полимери имају дисконтинуитет специфичног топлотног капацитета у тачки топљења кристалита, због неопходне топлоте топљења кристала.

Значај познавања специфичног топлотног капацитета огледа се у томе да се одређивањем зависности специфичног топлотног капацитета од температуре могу одредити тачка остакљивања, тачка топљења, степен кристалне уређености и топлота топљења полимера. За већину полимерних материјала, c_p износи приближно $(1-2) \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ и знатно је већи од специфичног топлотног капацитета већине метала.

8.4.3. Електричне особине полимера

Електрична својства полимера углавном зависе од њихове хемијске структуре, а релативно су независна од микроструктуре. У полимерима електрони формирају ковалентне везе између атома у макромолекуларном ланцу и атома везаних у бочним групама, што спречава њихово кретање. Због тога, већина полимера су слаби проводници електричне струје, тачније они су **изолатори** односно диелектрици.

Међутим, електрична својства свих полимера нису једнака, већ зависе од поларности, односно неполарности њихових макромолекула. Поларни полимери, као што су PMMA, PVC и PA су због диполне поларизације само умерено добри изолатори. Неполарни полимери, на пример PTFE, већина других флуорополимера, као и PE, PP и PS имају велику електричну отпорност и представљају добре изолаторе. Како структура макромолекула одређује јесу ли полимери поларни или не, она уједно одређује и електрична својства полимерних материјала.

Полимери, као изолаторски материјали, имају електрични отпор $(10^{11} - 10^{17}) \Omega \text{ m}$ што омогућава њихову велику примену у електроиндустрији. Електрични отпор и друге особине полимера могу знатно да се измене убацивањем праха адитива, одгревањем на високим температурама и дејством јонизујућег зрачења. Специјалним поступком могу се добити и **полупроводнички** полимери.

Допирањем полимерни материјали могу постати и **проводници** и тада се називају полимери са сопственом проводношћу (енг. *intrinsic conducting polymers*). Додавањем металних честица обични, диелектрични полимери постају проводни, али се проводност остварује искључиво преко честица метала.

Полимери се могу искористити и за добијање **електрета**, чврстих диелектричних тела која су перманентно диелектрично поларизована. Загрејани полимер, поларисан у врло јаком електричном пољу и затим охлађен може бесконачно задржати своју поларизацију.

Полимерни електрети се могу произвести од појединих полимера, у поступку очвршћавања под утицајем јаког електричног поља, бомбардовањем електронима или кроз процесе механичког обликовања. Они показују врло мали губитак јачине поларизације, али само у кратком периоду (пар година). Електрети који би задржали поларизацију кроз дуго временско раздобље могу се добити из одговарајућих полимерних материјала који на својој површини имају металну фолију. Електрети се употребљавају, на пример, код израде микрофона.

8.4.4. Старење полимерних материјала

Полимерни материјали старе током коришћења услед деловања деградирајућих агенаса, при чему долази до непожељних промена њихових својстава. На старење полимерних материјала утичу: светлост Сунца, влага, кисеоник, озон и различити хемијски агенси. Утицаји су различити у зависности од врсте полимерног материјала. На пример, ултраљубичасто зрачење смањује чврстоћу полиетилена, доводи до декомпозиције поливинил хлорида, на полиамид и полиестер има незнатан ефекат, док на полипропилен нема утицаја.

Старење полимерних материјала обухвата различите физичке и хемијске процесе: разградњу полимера уз промене њихове структуре, излучивање пигмената и промене боје и сјаја, замућење провидних полимерних материјала, бубрење и отапање. Током старења погоршавају се и механичка својства, производи се деформишу и јављају се мале пукотине. Због сложене грађе полимера и бројних деградирајућих агенаса, механизми старења нису потпуно разјашњени.

Процес старења еластомера може се значајно успорити правилним складиштењем у хладном и сувом простору. Температура у складишту би требало да се одржава у границама од $(10 - 20) ^\circ\text{C}$, а производи (нпр, пнеуматици) морају од грејних тела бити удаљени више од једног метра. У истом простору не смеју се складиштити горива, нити разне хемикалије.

8.5. ДОБИЈАЊЕ ПОЛИМЕРНИХ МАТЕРИЈАЛА

За синтезу макромолекуларних спојева из мономера користе се две методе: полимеризација и поликондензација.

Полимеризација је посебан случај реакције адиције када долази до спајања великог броја мономерних молекула, који поседују вишеструку везу без издвајања споредних продуката. Због тога мономер и полимер имају исти елементарни хемијски састав. Структура полимера је у општем

случају аморфна, што значи да у оквиру ових супстанци не постоји неки правилан распоред честица које граде полимер.

Степен полимеризације дефинише средњи број молекула мономера у полимерном ланцу. Бројна вредност степена полимеризације се једноставно одређује делењем молекулске тежине полимера са молекулском тежином мономера. Степен полимеризације комерцијалних полимера је 10^3 - 10^5 мономера у молекулу.

Поликондензација је процес супституције при коме се полимер ствара уз издвајање споредних продуката, најчешће малих молекула (нпр. H_2O , NH_3). Код поликондензације мономери морају садржати најмање две функционалне групе. Полимери добијени процесом поликондензације имају различит елементарни састав од полазних мономера.

8.6. ПРИМЕНА ПОЛИМЕРНИХ МАТЕРИЈАЛА

Полимерни материјали одликују се заједничким особинама као што су: добра механичка својства, хемијска стабилност у односу на ваздух, воду и многе хемијске реагенсе, незапаљивост, добра топлотна и електрична изолаторска својства, мала специфична тежина итд. Овакве особине полимера довеле су до њихове изузетно широке примене. Модификацијом полимера, постигнутом на разне начине, добија се широк спектар материјала који носе општи назив пластичне масе. Данас се поред PE-а и PET-а највише користе синтетички полимерни материјали, као што су полипропилен PP и поливинил хлорид PVC.

Највећу примену, удео од око трећине укупне производње, имају полимерни материјали за израду **амбалаже** где се све више користи PET (полиетилен терефталат) који је разградив. Одмах затим следи примена у **грађевинској индустрији** јер полимери добро апсорбују вибрације, отпорни су на хабање и корозију и имају добра изолаторска својства. Користе се као превлаке за заштиту површина материјала у облику лакова и боја, и као адхезиви за спајање различитих материјала (метал-керамика, метал-пластика и метал-метал).

Употреба полимера у **електротехници** заснована је управо на њиховим изолаторским својствима. Око 10% од укупне производње припада овој области примене. Улога полимерних производа у електротехници може бити активна, када се употребљавају као електроизолациони материјали за израду каблова, прекидача и др. Уколико се користе као материјали за заштиту или декорацију у изради кућишта, сталака, делова уређаја и слично онда је њихова улога неактивна. Како

статичка наелектрисања често узрокују велике сметње при неактивној примени полимерних материјала у електротехници, прописи у многим земљама захтевају да се за ту примену користе проводни полимери. Полимери могу имати и тзв. помоћну улогу када се различити лакови, лепкови и китови користе при изради електротехничких производа.

Комерцијално се производи више различитих типова проводних и полупроводних полимерних материјала чија је електрична проводност у интервалу од проводности силицијума до проводности бакра. Проводност се може остварити различитим поступцима: премазивањем полимера проводним слојем, метализацијом готових пластичних делова, додатком електрично проводних пунила као што су: кратка метална влакна која се међусобно додирују, влакна од нерђајућег челика, угљенична влакна, угљенична влакна превучена никлом, алуминијумске плочице, бакарни или бронзани прах итд. Одговарајућим поступцима полимеризације могу се добити јонски и проводни полимери, али је још увек најекономичније премазивање готових производа.

Следећа широка област примене је **аутомобилска индустрија** где се полимерни материјали најчешће користе као матрице за израду композитних материјала, који ће касније бити детаљније објашњени. Посебно широко примену имају полимерна влакна.

Поред претходно наведених примена, полимери се користе за израду намештаја, у машинској индустрији, за израду обуће и одеће, за израду предмета у домаћинству, играчака и спортске опреме. Такође се користе у пољопривреди и медицини.

На испитивању особина нових полимерних материјала и могућностима њихове примене се и даље константно ради. Значајно је откриће тзв. **полимера који памте**, који имају способност промене облика након примене неког спољашњег стимуланса (топлота, светлост или електромагнетно поље).

Ефекат памћења није повезан са неким специфичним својством полимера већ је резултат комбинације структуре полимера и његове морфологије са примењеним начином прераде. Најпре се полимер преради на уобичајени начин да би се добио одређени перманентни облик, а затим се деформише и фиксира на жељени привремени облик. Овај поступак се може изводити на два начина:

- деформисањем узорка полимера дејством силе при повишеној температури, па накнадним хлађењем узорка, чиме се фиксира његов привремени облик,

- деформисањем узорка при ниској температури (тзв. хладно течење), при којој није потребно накнадно хлађење да би се фиксирао облик.

На оба ова начина добија се узорак који показује привремени облик, док је перманентни облик меморисан. Узорак ће се поново вратити у свој перманентни облик тек уколико се загрева изнад неке температуре прелаза, чија вредност зависи од врсте полимера. Враћање у перманентни облик може се остварити и излагањем узорка полимера светлости одређене таласне дужине или деловањем електромагнетног поља.

Полимери који памте могу се примењивати у скоро свакој области свакодневног живота: код израде кућних апарата, делова аутомобила који се сами поправљају, прекидача, сензора, алата итд. Једна од значајнијих примена полимера који памте је примена у медицини⁶.

Осим многобројних могућности примене које пружају полимерни материјали, не сме се занемарити и веома лоше својство ових материјала, а то је њихова биолошка неразградивост, која је узрок великих еколошких проблема на глобалном нивоу.

⁶Помоћу полимера који памти може се, на пример, уклонити тромб из крвног суда. Полимер, чији је привремени облик равна цевчица, прикачи се за оптичко влакно помоћу кога се убацује кроз катетер до тромба. Након што цевчица прође тромб, загревањем помоћу ласера, она прелази у свој перманентни облик, који подсећа на отварач боца. Повлачењем оптичког влакна цевчица, захваљујући свом облику, повлачи за собом и тромб и тако га уклања из крвног суда без икаквог хируршког захвата. Ово је један од најједноставнијих примера примене полимера који памте облик и несумњиво је да њихово време тек долази.