

Cz XXVII Polimery i polikondensaty

I. Klasyfikacja

1. Podział ze względu na skład (substraty i produkty)

- a) **Polimery polimeryzacyjne** - otrzymane w **reakcji polimeryzacji**, w trakcie reakcji następuje wysycenie wiązań wielokrotnych zawartych w cząsteczkach monomerów bez wydzielania produktu ubocznego (polietylen, polichlorek winylu, polistyren) .
- b) **Poliaddykty** - otrzymane w **reakcji poliaddycji** z przesunięciem wodoru i utworzeniem nowego wiązania bez wydzielanie produktu ubocznego.
- c) **Polikondensaty** - otrzymywane w **reakcji polikondensacji**, w trakcie reakcji oprócz produktu wielkocząsteczkowego powstaje produkt uboczny (zwykle prosty związek nieorganiczny: woda, amoniak, np. żywica fenylo-formaldehydowa)

2. Podział ze względu na skład monomerów w polimerze, polikondensacie

- a) **Homopolimery** - zbudowane z jednego rodzaju monomeru (polietylen, polistyren, polichlorek winylu, naturalne polikondensaty - celuloza, skrobia,)
- b) **Heteropolimery (kopolimery)** - zbudowane z dwóch lub więcej monomerów (żywica fenylo-formaldehydowa, naturalne polikondensaty - kwasy nukleinowe, białka).

3. Podział ze względu na strukturę

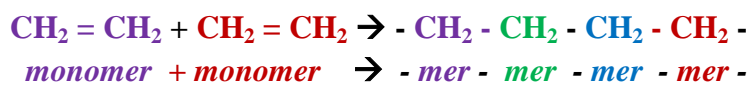
- a) **Liniowe** - składają się z prostych łańcuchów
- b) **Usieciowane** - składają się z łańcuchów rozgałęzionych, często przeplatających się, (powstają w przypadku polimeryzacji monomerów posiadających dwa wiązania podwójne, lub wiązanie potrójne).

4. Podział z względu na pochodzenie

- a) **Polimery naturalne** - występujące w przyrodzie (białka, kwasy nukleinowe, polisacharydy, kauczuk)
- b) **Polimery syntetyczne** - otrzymane z surowców niewystępujących w naturze (polietylen, polichlorek winylu, polistyren)
- c) **Polimery sztuczne** - zmodyfikowane polimery naturalne (trioctan celulozy, guma, triazotan(V) celulozy).

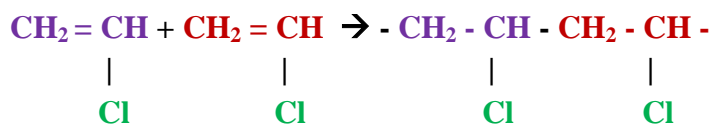
II. Definicje i pojęcia

- 1. **Polimer** - substancja o budowie łańcuchowej złożona ze sobą i powtarzających się elementów, najmniejszy powtarzający się element łańcucha polimeru to **mer**.
- 2. **Monomer** - związek stosowany do otrzymania polimeru i złożony z fragmentów, z których każdy może tworzyć co najmniej jeden **mer**.

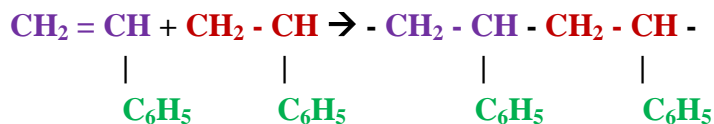


[tetramer (tetrametylen) - dietylen]

(w powyższym przypadku merem jest grupa metylenowa: - CH₂ -)



monomer + monomer mer - mer
chloroeten + chloroeten → dimer (merem jest grupa chloroetylenowa)

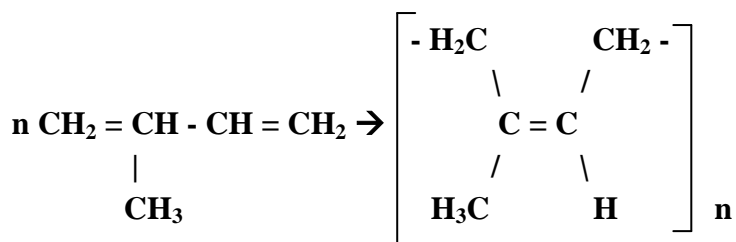


styren + styren → dimer (merem jest grupa fenyloetylenowa)
chloroeten + chloroeten (monomery)

3. **Anizodiametria** - zdolność polimerów do dużych odwracalnych deformacji elastycznych, **anizotropia** - właściwość to zjawisko na różnej wytrzymałości na odkształcania w różnych kierunkach, lub wykazywanie właściwości zarówno ciała stałego i cieczy (anizotropia występuje np. w szkłe).
4. **Kopolimer** - polimer złożony z dwóch uzupełniających się monomerów

III. Wulkanizacja kauczuku

1. **Guma** : wulkanizacja - sieciowanie kauczuku naturalnego (2-metylo-1,3-butadien, wszystkie wiązania podwójne mają konfigurację *cis*)



poli-cis(2-metylo1,3-butadien) - guma

2. **Gutaperka** : wulkanizacja - sieciowanie 2-metylo-1,3-butadienu, w której cząsteczce występuje konfiguracja *trans*)
3. **Sieciowanie** - polega na zerwania wiązania π i powstania wiązania σ między atomami C (- C - C - wiązania poprzeczne z innym łańcuchem) a efektem jest jedna cząsteczka, ilość wiązań poprzecznych decyduje o elastyczności gumy. Do sieciowania wykorzystuje się siarkę ok. 8%, usieciowanie między poszczególnymi łańcuchami następuje w wyniku powstawania wiązań - C - S - C -, jeżeli w procesie wulkanizacji kauczuku doda się ok. 30% siarki, to prawie wszystkie wiązania są wysycone a produktem wulkanizacji jest **ebonit**.

IV. Substraty polimeryzacji (monomery) i ich polimery liniowe (nieusieciowane, nierozgałęzione)

1. Alkeny i ich pochodne

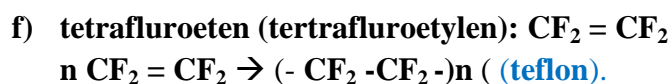
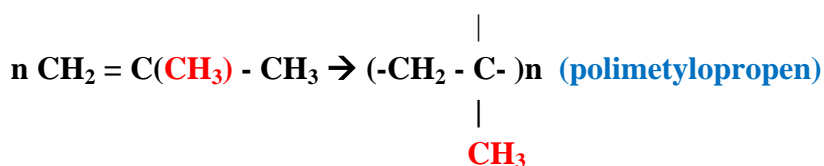
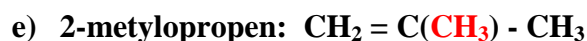
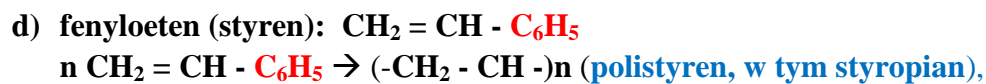
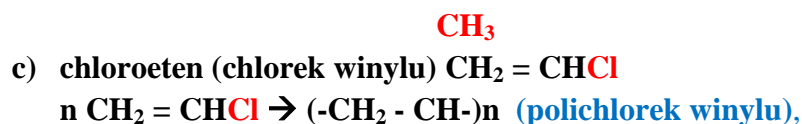
a) Eten (etylen) : $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$

$n \text{ CH}_2 = \text{CH}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2 - \text{CH}_2-)_n$ (**polietylen**),

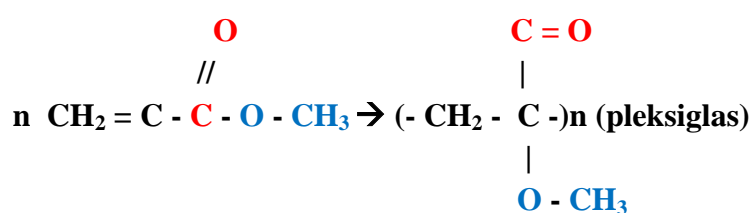
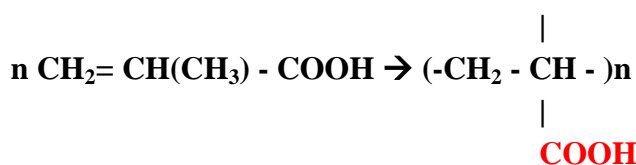
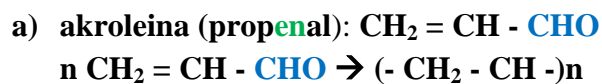
b) Propen (propylen): $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$

$n \text{ CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3 \rightarrow (-\text{CH}_2 - \text{CH} -)_n$ (**polipropylen**),

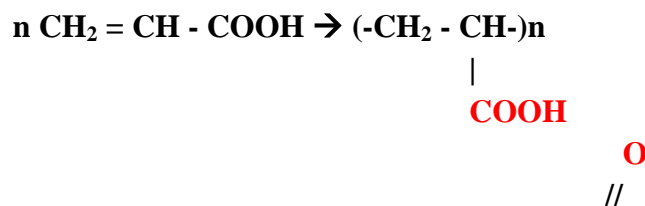
|



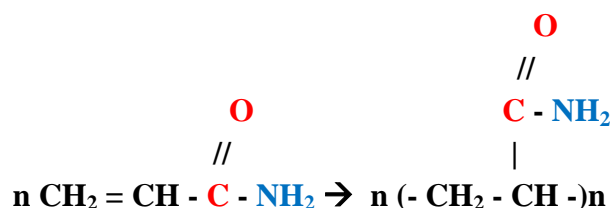
2. *Nienasycone kwasy karboksylowe, estry nienasyconych kwasów karboksylowych, amidy, nitryle, nienasycone aldehydy - alkenale*



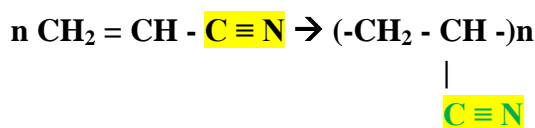
d) kwas akrylowy (kwas propenowy) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$



e) akryloamid (propenianoamid) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} - \text{NH}_2$



f) akrylonitryl $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{N}$ (R (Ar) -CN; nitryle grupa, -C≡N grupa nitrylowa)



V. Substraty polimeryzacji (monomery) polimerów rozgałęzionych i usieciowanych

1. buta-1,3-dien $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$

2. 2-metylobuta-1,3-dien $\text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2$



3. 2-chlorobuta-1,3-dien $\text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2$



VI. Polikondensaty

Polikondensaty otrzymuje się z pochodnych węglowodorów zawierających **dwie różne** grupy funkcyjne, które mogą ze sobą reagować (grupa karboksylowa + grupa aminowa, grupa karboksylowa + grupa hydroksylowa).

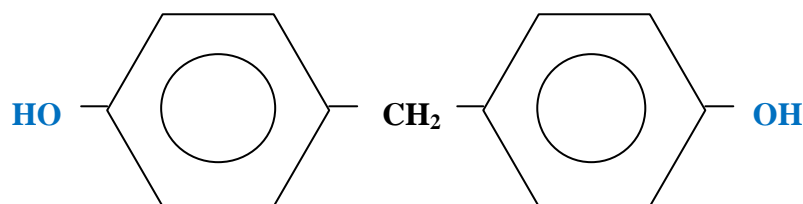
Do otrzymywania **poliamidów, poliestrów nasyconych i nienasyconych, poliuretanów** stosuje się najczęściej dwa różne monomery, które zawierają **grupy funkcyjne tego samego rodzaju**.

1. Diole

a) Etano-1,2-diol: $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$

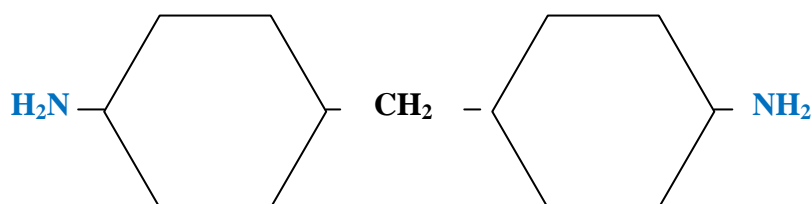
b) Propano-1,2-diol: $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$

- c) Butano-1,4-diol : $\text{OH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
 d) Di(4-hydroksyfenylo)metan



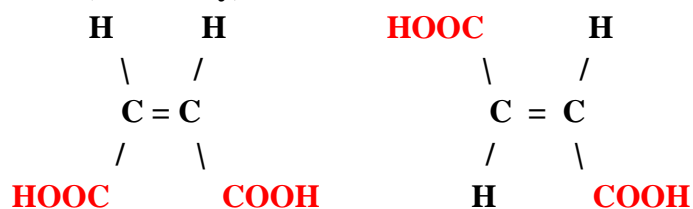
2. Diaminy

- a) 1,6-diaminoheksan $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$
 b) Di(4-aminocykloheksylo)metan



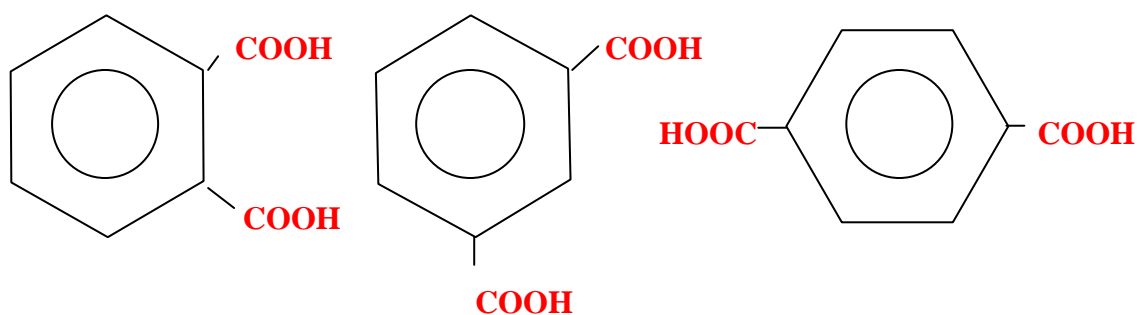
3. Kwasy dikarboksylowe

- a) heksanodienowy (1,4-butanodikarboksylowy) - adypinowy
 $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$
 b) oktanodienowy (1,6-heksanodikarboksylowy) - sebacynowy
 $\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$
 c) butenodiowy (cis-1,2-etenodikarboksylowy (maleinowy) i forma trans (fumarowy)

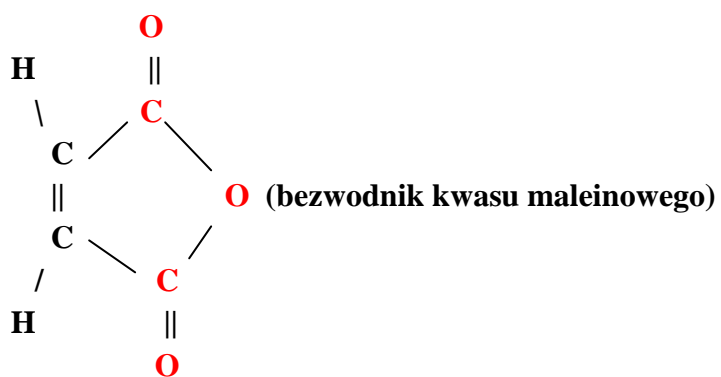
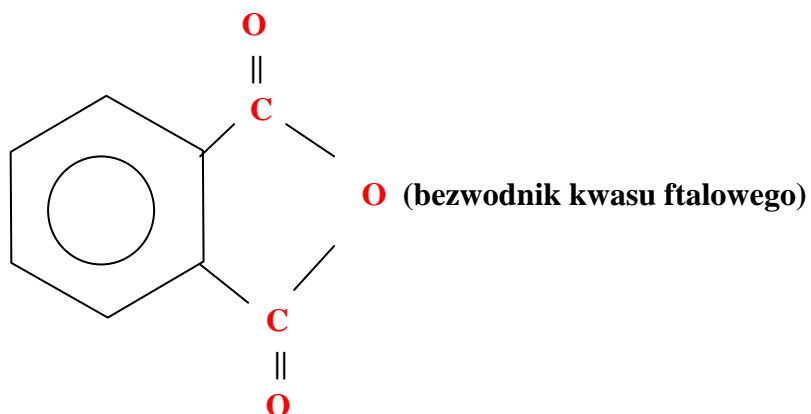


- d) kwasy benzenodikarboksylowe

- 1,2-benzenodikarboksylowy (ftalowy)
- 1,3-benzenodikarboksylowy (izoftalowy)
- 1,4-benzenodikarboksylowy (tereftalowy)

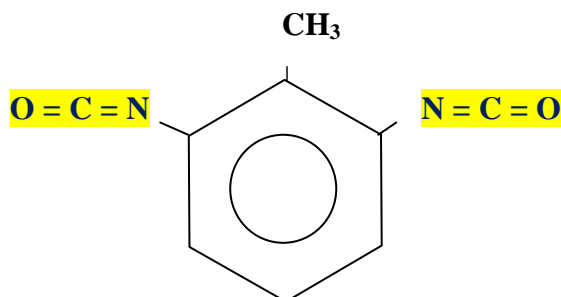


4. Bezwodniki kwasów dikarboksylowych

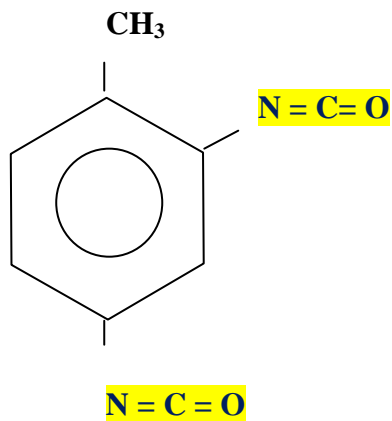


5. Diizocyjaniny (otrzymywanie poliuretanów)

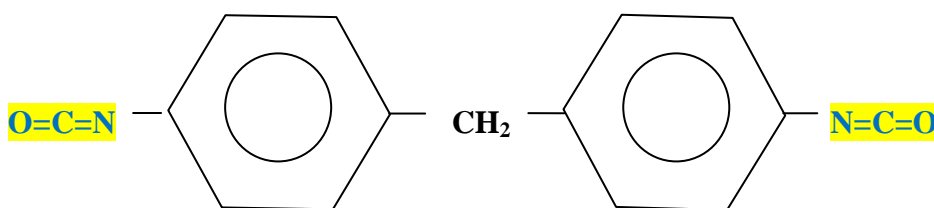
a) 2,6-diizocyjanianotoluen



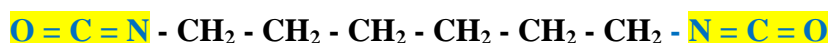
b) 2,4-diizocyjanianotoluen



c) Di(4-izocyjanianofenylo)metan



d) 1,6-diizocyjanianoheksan



6. Do otrzymywania żywic fenylo-formaldehydowych stosuje się fenol, lub orto, meta, para krezole (metylofenol) oraz metanal (aldehyd mrówkowy).

VII. Właściwości i zastosowanie ważniejszych polimerów i polikondensatów

1. **Polietylen (PE)**- bezbarwny lub biały związek, stan skupienia stały, odporny na działanie większości kwasów i zasad oraz rozpuszczalników organicznych (rozpuszczalny w tłuszczach i węglowodorach), związek o niskiej wytrzymałości termicznej, palny. Stosowany jako materiał elektroizolacyjny, do produkcji folii, armatury i zbiorników.
2. **Polipropylen (PP)** - ciało stałe o dużej wytrzymałości mechanicznej i oporności chemicznej, tworzywo konstrukcyjne, materiał włóknotwórczy, produkcja implantów i narzędzi chirurgicznych.
Polichlorek winylu (PCV/PCW) - twardy winidur stosowany do wykładzin podłogowych, rur, profili, opakowania, miękkie stosowane do produkcji folii, węży, uszczelek, pojemników na odczynniki chemiczne, związek niepalny, pod wpływem UV traci swoje właściwości, pod wpływem wysokich temp. ulega dechlorohydrogenacji z wydzielaniem HCl, produkty rozkładu są toksyczne i wybuchowe.
3. **Poli(octan winylu)** - stosuje się do produkcji gumy do żucia, związek o niskiej wytrzymałości mechanicznej i termicznej, wrażliwy na działanie stężonych kwasów i zasad oraz rozpuszczalników organicznych, palny, stosowany do produkcji farb emulsyjnych, klejów i materiałów powłokotwórczych.
4. **Poli(alkohol winylowy)** - bezbarwne ciało stałe, rozpuszczalne w wodzie, stosowane do produkcji włókien, nici chirurgicznych, klejów, jelit syntetycznych dla celów spożywczych.
5. **Polistyren (PS)** - odporny na działanie związków nieorganicznych z wyjątkiem stężonych kwasów, rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych, niska wytrzymałość cieplna, palny, stosowany do produkcji obudowy radioodbiorników, telewizorów, artykułów codziennego użytku, włóknotwórczy, spieniony i sprasowany to styropian.

6. *Pleksiglas - (polimer akrylowy)* - szkło organiczne, ciało stałe bezbarwne o dużej wytrzymałości mechanicznej, plasty, rozpuszczalny w kwasach, zasadach i rozpuszczalnikach organicznych, stosowany do obudowy lamp samochodowych, świetlówek, przezroczyste modele, elementy aparatury laboratoryjnej.
7. *Anilana - polimer akrylowy* - stosowany w stomatologii do wypełniania ubytków, materiały włóknotwórcze.
8. *Teflon* - tworzywo niepalne, tłuste w dotyku, hydrofobowe, wysoka odporność chemiczna (wyjątek stopione Na, K, Li), duża wytrzymałość termiczna i mechaniczna, stosowany jako powłoki w reaktorach atomowych, naczynia teflonowe, uszczelki, aparatura chemiczna.
9. *Poli(tereftalen etylenu)* - polimer konstrukcyjny i włóknotwórczy, produkcja elany (tkanina ubraniowa), opakowania, błony fotograficzne.
10. *Fenoplasty (żywice fenylo-formaldehadowe)* - polimer liniowy lub usieciowany, stosowany do produkcji płyt wiórowych, laminatów, klejów, lakierów, mała odporność na zadrapania.
11. *Żywice amino-formaldehadowe* - produkcja klejów, lakierów nawierzchniowych odpornych na ścieranie i zadrapanie.
12. *Poliuretany* - otrzymywane w reakcji izocyjanianów z diolami, w trakcie reakcji powstają wiązania peptydowe, stosowane do produkcji elastomerów (sztuczna skóra), gąbki do mycia, gąbki meblarskie, implantów (zastawki serca), tartany, sprzęty sportowe.