

# POLIMERY

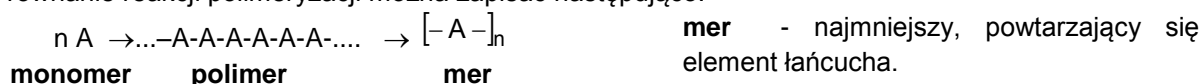
Opracowanie: dr Urszula Lelek-Borkowska, Joanna Loch

## WSTĘP

Polimeryzacją nazywamy reakcję łączenia się cząsteczek niektórych związków organicznych w długie łańcuchy bądź sieci – makrocząsteczki o masie cząsteczkowej przekraczającej 10 000u. Cząsteczki mające zdolność do takich reakcji nazywamy **monomerami**, a powstające w wyniku reakcji makrocząsteczki – **polimerami**. Monomerami mogą być wyłącznie cząsteczki posiadające:

- **wiązanie wielokrotne**, najczęściej podwójne, które może ulec rozerwaniu dając dwa elektrony zdolne do tworzenia nowych wiązań,
- **dwie grupy funkcyjne**, zdolne do reakcji.

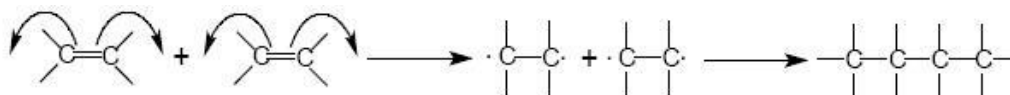
Ogólne równanie reakcji polimeryzacji można zapisać następująco:



Ze względu na mechanizm reakcje polimeryzacji dzielimy na:

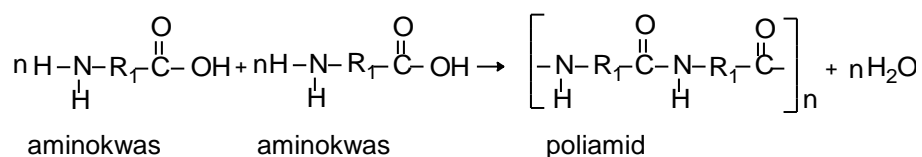
- polimeryzację łańcuchową,
- poliaddycję,
- polimeryzację kondensacyjną.

- a) **Polimeryzacja łańcuchowa (najczęściej rodnikowa)** zachodzi dla monomerów posiadających wiązania wielokrotne, które pękają pozwalając na tworzenie się rodników zdolnych do łączenia się w długie łańcuchy:

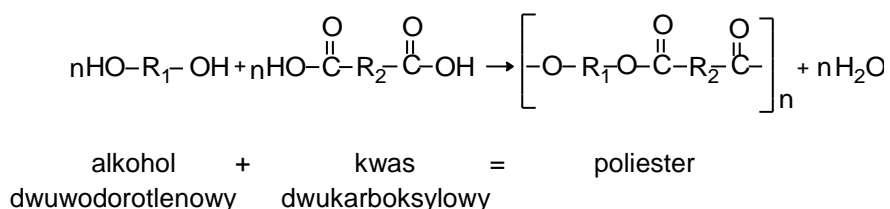


Reakcja polimeryzacji rodnikowej musi być inicjowana.

- b) **Poliaddycja (polimeryzacja stopniowa)** polega na takim przegrupowaniu się atomów pomiędzy cząsteczkami monomerów, że polireakcja zachodzi bez wydzielenia produktu ubocznego. W odróżnieniu od polimeryzacji addycyjnej ma charakter stopniowy, a nie łańcuchowy, np. poliuretany).
- c) **Polimeryzacja kondensacyjna** zachodzi dla monomerów posiadających co najmniej dwie grupy funkcyjne, które reagują z wydzieleniem produktu ubocznego (najczęściej wody). Jeżeli monomer posiada dwie różne grupy funkcyjne, mogące reagować ze sobą – mamy do czynienia z **homopolikondensacją** (jeden monomer z dwiema różnymi grupami funkcyjnymi), np.:



W przypadku, gdy monomer posiada dwie takie same grupy funkcyjne, może reagować tylko z **komonomerem**, czyli drugim monomerem, który posiada dwie inne grupy funkcyjne – mamy wówczas do czynienia z **heteropolikondensacją** (dwa komonomery), np.:



Ze względu na własności fizykochemiczne polimery można podzielić na:

- **elastomery** – zwane gumami, posiadają zdolność wielokrotnego rozciągania i powrotu do poprzednich wymiarów (np. usieciowany polibutadien),
- **duromery** – twarde, nieelastyczne, trudnotopliwe o wysokiej wytrzymałości mechanicznej, służące jako materiały konstrukcyjne. Trudnotopliwe duromery są nazywane duroplastami (np. bakelit, żywice poliestrowe, epoksydowe),
- **plastomery** – zwane termoplastami, mniej sztywne od duromerów, można je przetwarzać poprzez topienie i wtryskiwanie do form lub wytłaczanie (np. polietylen, polipropylen, polimetakrylan metylu). Wielokrotne przerabianie termiczne pogarsza właściwości mechaniczne i użytkowe.

Ze względu na pochodzenie dzielimy polimery na:

- naturalne,
- sztuczne.

## 1. POLIMERY NATURALNE

Polimery naturalne są to polizwiązki występujące naturalnie w przyrodzie. Od tysięcy lat są wykorzystywane przez człowieka w postaci naturalnej, bądź zmodyfikowanej. Najczęściej spotykane polimery naturalne:

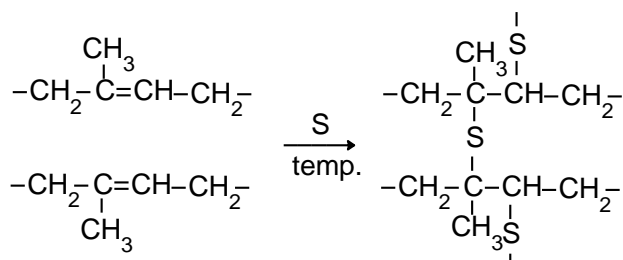
- kauczuk naturalny,
- polisacharydy (wielocukry): skrobia, celuloza.
- polipeptydy (białka).

Kauczuk naturalny	
Monomer	Polimer
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\left[ -\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right]_n$
2-metylobut-1,3-dien <b>izopren</b>	poliizopren <b>kauczuk naturalny</b>

Kauczuk naturalny poddawany jest procesowi wulkanizacji za pomocą siarki, w wyniku którego uzyskuje się gumę (ok. 3% siarki) oraz ebonit (guma twarda, ok. 25–30% siarki).

**Wulkanizacja** – jest chemicznym procesem sieciowania cząsteczek polimeru polegający na addycji siarki do podwójnych wiązań węgiel-węgiel prowadzący do otrzymania gumy, co przedstawione jest na poniższym schemacie:

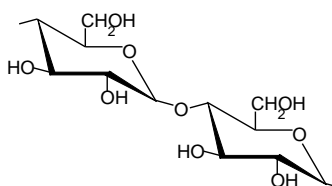
Kauczuk naturalny polimer liniowy	Guma polimer usieciowany
--------------------------------------	-----------------------------



Właściwości gumy	duroplast, odporna na wysoką temperaturę, nieprzepuszczalna dla wody, elastyczna w szerokim zakresie temperatur, wytrzymała na rozciąganie, palna (wydziela się gryzący dym), pod wpływem światła ulega procesowi starzenia; ebonit – duroplast, twardy, kruchy, dobry izolator ciepła i elektryczności, odporny na działanie czynników chemicznych.
Zastosowanie gumy	uszczelki, opony, zabawki, artykuły gospodarstwa domowego, sprzęt sportowy, sprzęt medyczny, elastyczne tkaniny, liny, kleje; ebonit – skrzynki akumulatorowe, wykładziny ochronne i antykorozyjne, ustniki do fajek, drobny sprzęt elektrotechniczny, części aparatury chemicznej, materiał izolacyjny w przemyśle elektrotechnicznym, chemicznym i radiotechnice.

Polisacharydy (wielocukry)				
Monomer	Monosacharyd			Polimer (polisacharyd)
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ (ryboza) lub $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (glukoza, fruktoza, galaktoza)	$  \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C}-\text{H} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}  $ D-ryboza	$  \begin{array}{c} \text{CHO} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}  $ D-glukoza	$  \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}  $ D-fruktoza	$\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$

Cząsteczki monosacharydów łączą się za pomocą wiązania glikozydowego (mostek tlenowy) –O–



fragment łańcucha skrobi (amyloza)



## 2. POLIMERY SZTUCZNE

Polimery sztuczne są to związki otrzymywane przez człowieka na drodze syntezy chemicznej.

POLIMERY SZTUCZNE		
<b>Polimery łańcuchowe</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Polietylen (PE),</li> <li>▪ Polipropylen (PP),</li> <li>▪ Polichlorek wunylu (PCV, PVC),</li> <li>▪ Politetrafluoroetylen (PTFE, Teflon, Tarflen),</li> <li>▪ Polistyren (PS),</li> <li>▪ Polimetakrylan metylu (PMMA),</li> <li>▪ Kauczuki syntetyczne (Polibutadien (PB, PBA), Polichloropren (Neopren))</li> </ul>	<b>Polimery poliaddycyjne</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Poliuretany (PU),</li> <li>▪ Żywice epoksydowe.</li> </ul>	<b>Polimery kondensacyjne</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Poliestry,</li> <li>▪ Poliamidy,</li> <li>▪ Poliwęglany,</li> <li>▪ Fenoplasty,</li> <li>▪ Aminoplasty,</li> <li>▪ Silikony.</li> </ul>

### 2.1. POLIMERY ŁAŃCUCHOWE

Polietylen (PE)	
Monomer	Polimer
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	$\left[ -\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \right]_n$
<b>eten</b> (etylen)	<b>polietylen</b>
<b>Właściwości</b>	termoplast, giętki, woskowy, przezroczysty, odporny na działanie roztworów kwasów, zasad i soli oraz niską temperaturę.
<b>Zastosowanie</b>	folie, opakowania, zabawki, materiały izolacyjne, artykuły gospodarstwa domowego.

Polipropylen (PP)	
Monomer	Polimer
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
<b>propen</b> (propylen)	<b>polipropylen</b>
<b>Właściwości</b>	termoplast, palny, bezbarwny, bezwonny, niewrażliwym na działanie wody, odporny na działanie kwasów, zasad i soli oraz rozpuszczalników organicznych.
<b>Zastosowanie</b>	przewody do wody i cieczy agresywnych, zbiorniki zderzaki, części karoserii, butelki, pojemniki, folie, opakowania, zabawki, materiały izolacyjne, artykuły gospodarstwa domowego.

Polichlorek winylu (PCW, PVC)	
Monomer	Polimer
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$
<b>chloroeten</b> (chlorek winylu)	<b>poli(chlorek winylu)</b>

Właściwości	termoplast, wytrzymały mechanicznie, odporny na działanie wielu rozpuszczalników.
Zastosowanie	wykładziny podłogowe, stolarka drzwiowa i okienna, rury, materiały elektroizolacyjne, artykuły gospodarstwa domowego, jako igelit – pokrywanie skoczni i stoków narciarskich.

Politetrafluoroetylen (PTFE, Teflon, Tarflen)	
Monomer	Polimer
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$\left[ -\text{CF}_2-\text{CF}_2- \right]_n$
<b>tetrafluoroeten</b> (tetrafluoroetylen)	poli(tetrafluoroetylen) <b>teflon</b>

Właściwości	nietopliwy, odporny na ciepło, na działanie odczynników chemicznych i rozpuszczalników, posiada dobre właściwości dielektryczne, niski współczynnik tarcia, obojętny fizjologicznie.
Zastosowanie	smary, elementy uszczelniające, powłoki nieprzywierające (antyadhezyjne), antykorozyjne, powlekanie ubrań ochronnych dla straży pożarnej i ratownictwa chemicznego, elementy urządzeń stosowanych w przemyśle chemicznym, medycznych, części maszyn (łożyska)

Polistyren (PS)	
Monomer	Polimer
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\left[ \begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$
<b>styren</b> (winylobenzen)	<b>polistyren</b>

Właściwości	termoplastyczny, bezbarwny, twardy, kruchy.
Zastosowanie	sztuczna biżuteria, szczoteczki do zębów, pudełka do płyt CD, elementy zabawek, w formie spienionej (styropian) - płyty izolacyjne i dźwiękochłonne, opakowania (również do żywności), jako kopolimery z akrylonitrylami i butadienami (ABS-akrylonitrylo-butadieno-styren) – części samochodowe

Polimetakrylan metylu (PMMA)	
Monomer	Polimer
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2=\text{C} \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right]_n$
<b>metakrylan metylu</b>	<b>poli(metakrylan metylu)</b>

Właściwości	termoplast o wysokiej przezroczystości, odporny na działanie ultrafioletu, odporny mechanicznie.
Zastosowanie	płyty pleksiglasowe, przęty, guziki, okna samolotów, światłowody, zadaszenia, świetliki, elewacje, ekrany akustyczne (autostrady), łóżka opalające (solaria).

Polibutadien (PB, PBA)	
Monomer	Polimer
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\left[ -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right]_n$
<b>but-1,3-dien</b> (1,3-butadien)	polibutadien <b>kauczuk syntetyczny</b>

Właściwości	odporny na wysoką temperaturę, nieprzepuszczalny dla wody, elastyczny w szerokim zakresie temperatur, wytrzymały na rozciąganie, palny (wydziela się gryzący dym).
Zastosowanie	sztuczna guma (uszczelki, opony, artykuły gospodarstwa domowego, itd.), elastyczne żele, farby lateksowe, elastyczne tkaniny, liny, kleje.

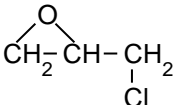
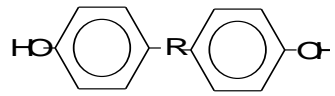
Polichloropren (Neopren)	
Monomer	Polimer
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	$\left[ -\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right]_n$
2-chlorobut-1,3-dien <b>chloropren</b>	polichloropren <b>neopren</b>

Właściwości	większą odporność na oleje i inne rozpuszczalniki organiczne, niż kauczuki polibutadienowe, wolniej ulega starzeniu, palny, samogasnący.
Zastosowanie	jak kauczuki butadienowe, ponadto tkaniny podgumowane (pontony ratunkowe), skafandry nurkowe, odzież ochronna do uprawiania sportów wodnych, opaski rehabilitacyjne.

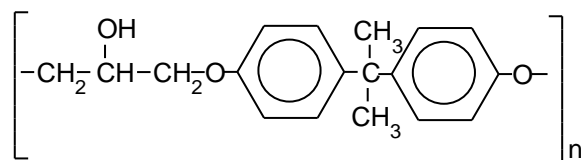
## 2.2. POLIMERY POLIADDYCYJNE

Poliuretany (PU)		
Konomery		Polimer
$O=C=N-R_1-N=C=O$	$HO-R_2-OH$	$\left[ -O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\underset{\underset{H}{ }}{N}-R_1-\underset{\underset{H}{ }}{N}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R_2-O- \right]_n$
<b>izocyjanian</b>	<b>alkohol</b>	<b>poliuretan</b>

<b>Właściwości</b>	duropłasty, odporne na działanie wody, czynników atmosferycznych, olejów, smarów, rozpuszczalników organicznych, rozcieńczonych kwasów i zasad, dobre izolatory ciepła i elektryczności, wykazują lepszą wytrzymałość mechaniczną niż kauczuki oraz lepsze wskaźniki elastyczności i wydłużenia.
<b>Zastosowanie</b>	produkcja włókien elastycznych typu lycry i elastanu, przemysł meblarski (gąbki tapicerskie i materacowe), samochodowy (gąbki tapicerskie, sztywne pianki do zderzaków, elementów wystroju wnętrza i amortyzatorów), obuwniczy i tekstylny (podeszwy, tkaniny z podszewkami gąbczastymi, tkaniny ociepleniowe), gąbki do kąpieli, materiały izolacyjne, kity uszczelniające, spoiwa, kleje.

Żywice epoksydowe		
Konomery		Polimer
		$\left[ -CH_2-\overset{\overset{CH}{ }}{CH}-CH_2-O-Ar-O- \right]_r$
<b>epichlorhydrina</b>	<b>bisfenol</b>	<b>żywica epoksydowa</b>

Przykład:



**żywica epoksydowa epichlorhydriny z bisfenolem A**

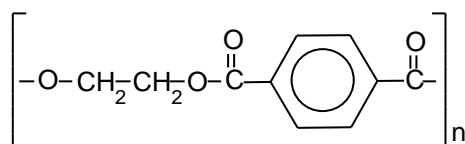
<b>Właściwości</b>	duropłasty, nierozpuszczalne i nietopliwe, bardzo przyczepne do prawie wszystkich materiałów, odporne na czynniki chemiczne.
<b>Zastosowanie</b>	laminaty, kleje do metali, kleje, kompozyty (lotnictwo, motoryzacja, szkutnictwo, sport wyczynowy).



### 2.3. POLIMERY KONDENSACYJNE

Poliestry		
Konomery		Polimer
$\text{HO}-\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	$\text{HO}-\text{R}_1-\text{OH} + \text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	$\left[ -\text{O}-\text{R}_1-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}- \right]_n$
hydroksykwas	glikol i kwas dwukarboksylowy	poliester

Przykład:

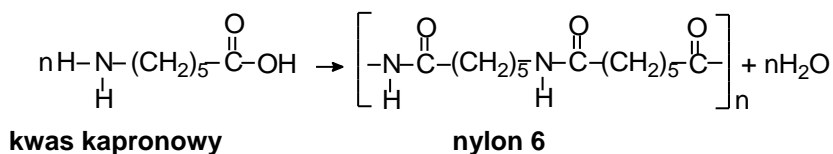
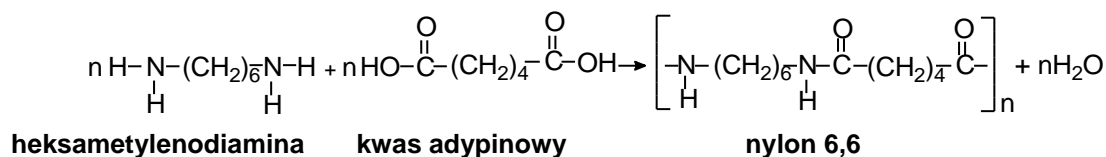


poli(tereftalan etylu) PET

Właściwości	najszerzej stosowany – PET – termoplast, o wysokiej krystaliczności, wytrzymały mechanicznie, odporny na działanie wody, kwasów, części rozpuszczalników organicznych. Podczas spalania produktów wytworzonych z PET wytwarzają się duże ilości silnie toksycznych dioksyn.
Zastosowanie	produkcja naczyń, butelek, opakowań, niewielkich kształtek, włókna (elana, polartec - polar), sztuczne futra.

Poliamidy		
Konomery		Polimer
$\text{H}-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	$\text{H}-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\text{R}_1-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\text{H} + \text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	$\left[ -\underset{\text{H}}{\text{N}}-\text{R}_1-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}- \right]_n$
aminokwas	diamina i kwas dwukarboksylowy	poliamid

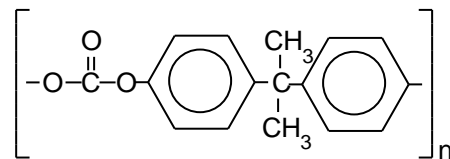
Przykłady:



Właściwości	termoplasty, rozpuszczalne w kwasach i fenolach, mogą zaabsorbować do kilku procent wody, bardziej twarde i trudniej topliwe niż poliestry.
Zastosowanie	najczęściej stosowany – nylon – do produkcji pończoch, rajstop, sieci rybackich, spadochronów, lin, poduszek powietrznych, szczoteczki do zębów, wykładzin dywanowych, strun gitarowych, kevlaru (materiału stosowanego w kamizelkach kuloodpornych, kaskach i hełmach ochronnych, trampolinach, kablach światłowodowych).

Poliwęglany		
Konometry	Polimer	
$\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$		$\left[ -\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{Ar}- \right]_n$
<b>fosgen</b>	<b>bisfenol</b>	<b>poliwęglan</b>

Przykład:



**poliwęglan z fosgeny i bisfenolu A**

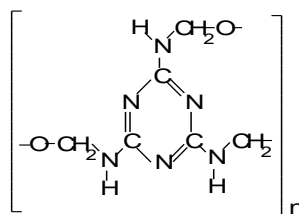
Właściwości	przezroczyste termoplasty o bardzo dobrych własnościach mechanicznych (udarność, odporność na ściskanie), odporne na znaczne różnice ciśnień.
Zastosowanie	warstwy uodparniające szklane szyby na stłuczenie, czy przestrzelenie, szyby w batyskafach, samolotach, hełmach astronautów, kierowców rajdowych, butelki dla niemowląt, płyty CD, DVD.

Fenoplasty		
Konometry	Polimer	
	$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	$\left[ \begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\text{O} \\   \\ \text{CH}_2-\text{O} \end{array} \right]_n$
<b>fenol</b>	<b>formaldehyd</b>	<b>żywica fenolowo-formaldehydowa (PF)</b>

Właściwości	duroplasty, niepalne, nietopliwe, nierozpuszczalne, o niskim przewodnictwie elektrycznym, słabej przewodności cieplnej, odporne chemicznie.
Zastosowanie	najczęściej stosowany – bakelit – obudowy aparatów telefonicznych, radiowych i fotograficznych, produkcja okładzin ciernych hamulców i sprzęgieł, dodatki do lakierów, klejów.

Aminoplasty		
Konomery		Polimer
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{N}-\text{C}-\text{N}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \backslash \quad / \\ \text{C} \quad \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	$\left[ -\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{N}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{N}}}-\text{CH}_2- \right]_n$
<b>Mocznik lub melamina</b>	<b>formaldehyd</b>	<b>żywica mocznikowo-formaldehydowa (UF)</b>

Przykład:



**żywica melaminowo-formaldehydowa (MF)**

Właściwości	duroplasty, bezwonne, bezbarwne, odporne na działanie wody i rozpuszczalników organicznych, posiadają dobre własności elektroizolacyjne, odporność cieplną do 120°C
Zastosowanie	laminaty dekoracyjne, artykuły AGD, artykuły elektrotechniczne (gniazdka, wtyczki, włączniki).

Silikony	
Monomer	Polimer
$\begin{array}{c} \text{R}_1 \\   \\ \text{Cl}-\text{Si}-\text{Cl} \\   \\ \text{R}_2 \end{array}$	$\left[ \begin{array}{c} \text{R}_1 \\   \\ -\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{R}_2 \end{array} \right]_n$
<b>alkilosilan</b>	<b>silikon</b>

Właściwości	żywice, zależnie od stopnia usieciowania, przypominają w konsystencji zele, albo są litymi elastomerami.
Zastosowanie	oleje, smary, pasty, kauczuki, żywice, folie, lakiery hydrofobowe, materiały elektroizolacyjne, środki do impregnacji tkanin, hydrożele stosowane jako implanty tkanek miękkich.

### PYTANIA KONTROLNE

1. Podaj rodzaje polimeryzacji.
2. Scharakteryzować polimeryzację łańcuchową i kondensacyjną (wzory, nazewnictwo, reakcje).
3. Co to jest guma?
4. Podaj przykłady polimerów naturalnych.
5. Podaj przykłady polimerów sztucznych.
6. Jakich polimerów używamy na co dzień?
7. Co to są poliamidy?
8. Jakie zastosowanie mają poliestry?
9. Jak wygląda wiązanie peptydowe?
10. Czym różni się kauczuk naturalny od syntetycznego?

