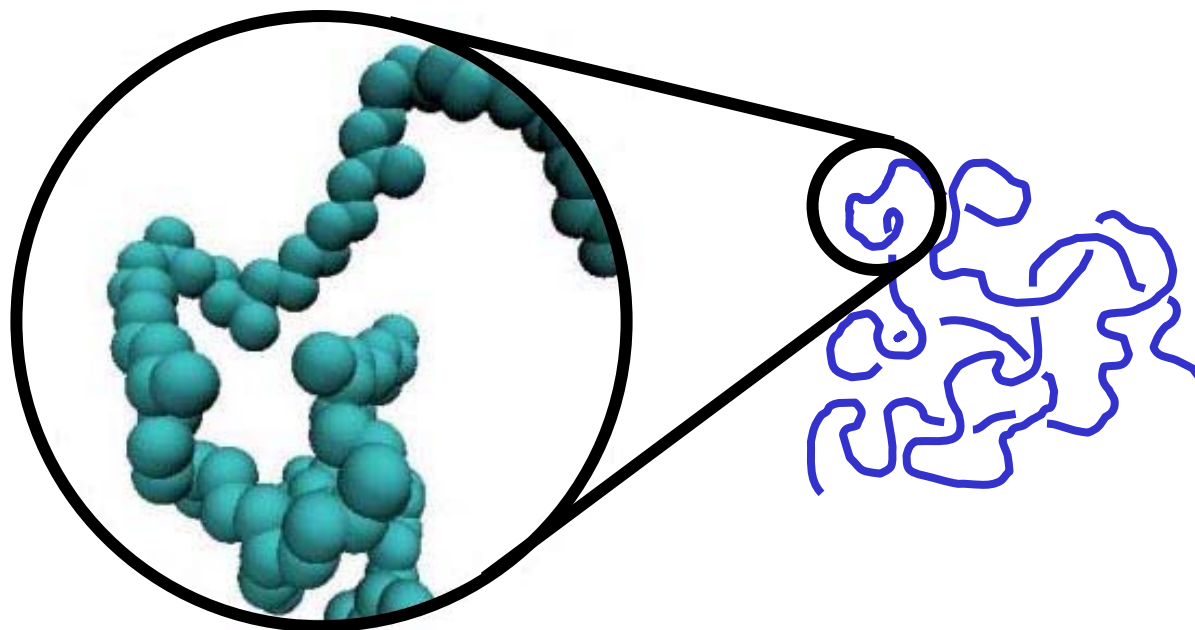
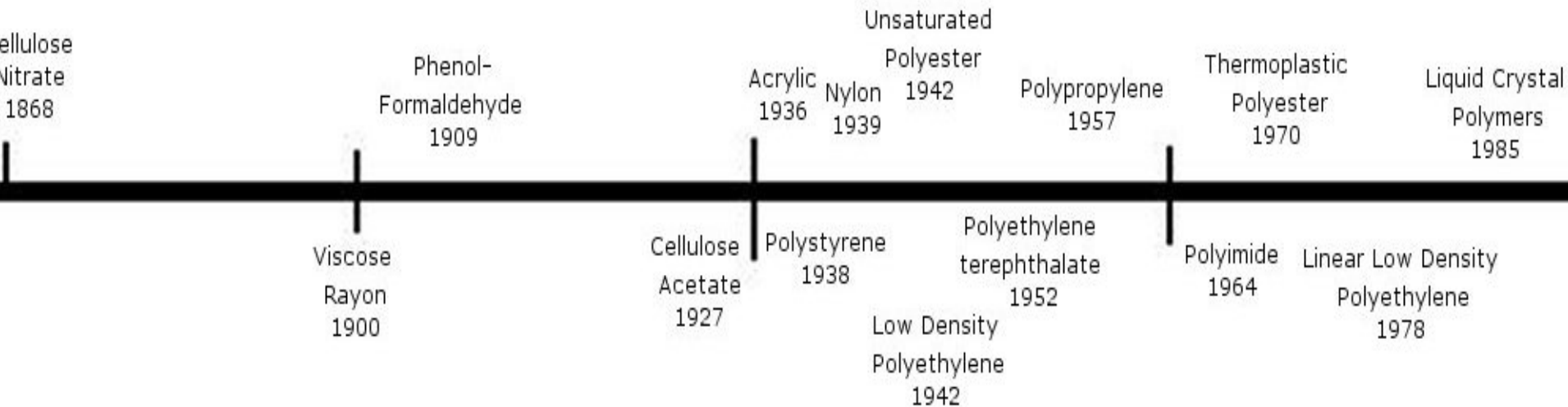


POLIMERY

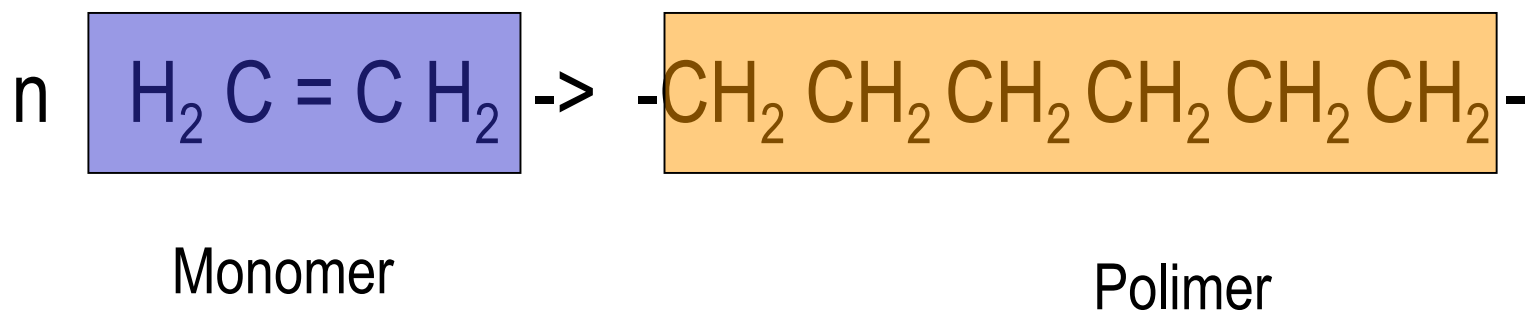


Chronologia, bardziej szczegółowo



Jak powstają polimery

Polimeryzacja addycyjna



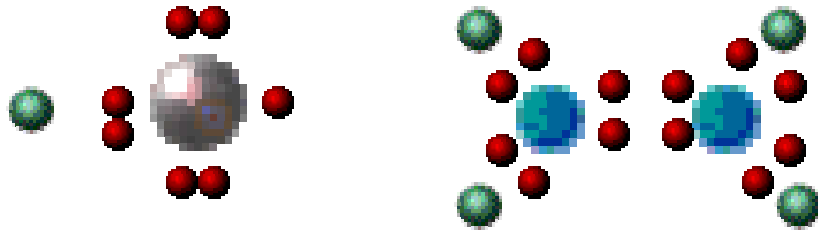
Polimeryzacja addycyjna

- W ten sposób polimeryzują węglowodory nienasycone. Polimeryzacja zachodzi dzięki obecności wiązania podwójnego.
- Proces polimeryzacji musi zostać w jakiś sposób rozpoczęty oraz zakończony.
- Reakcja poliaddycji jest szybka, ponieważ jest ograniczona jedynie dostępnością monomerów.

Inicjator

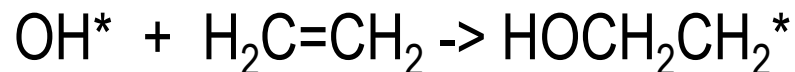
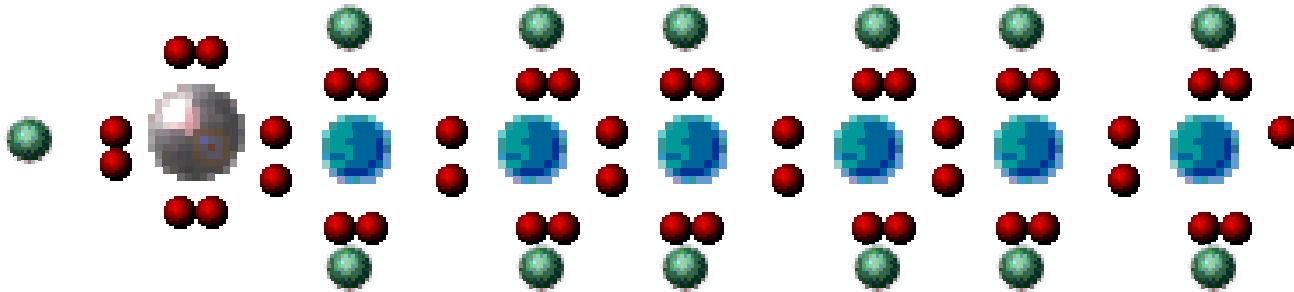


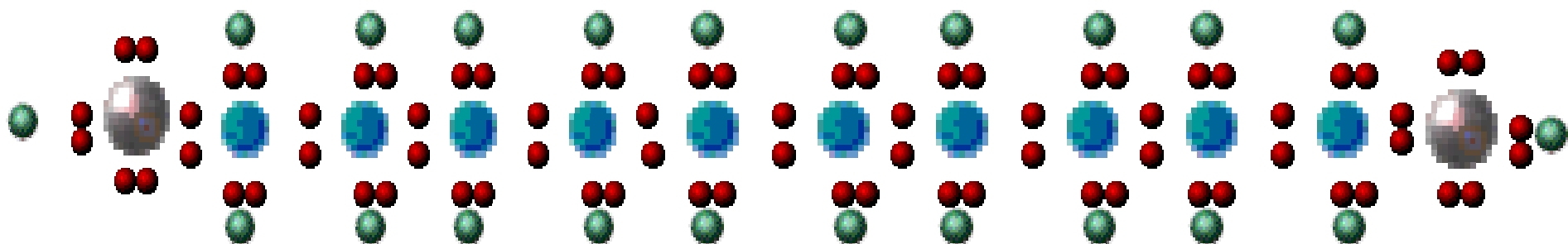
Dysocjacja nadtlenu wodoru
lub kwasu siarkowego



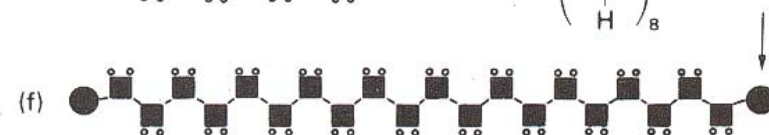
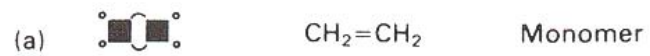
Rodnik OH^* zbliża się do
węglowodoru

Powoduje zerwanie wiązania
podwójnego i powstanie rodnika
węglowodoru





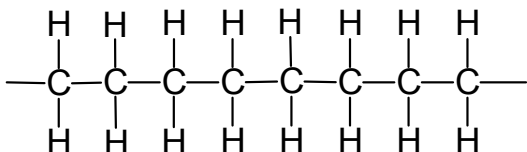
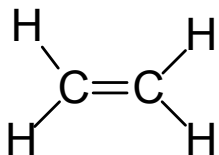
W podobny sposób reakcja poliaddycji musi być zakończona



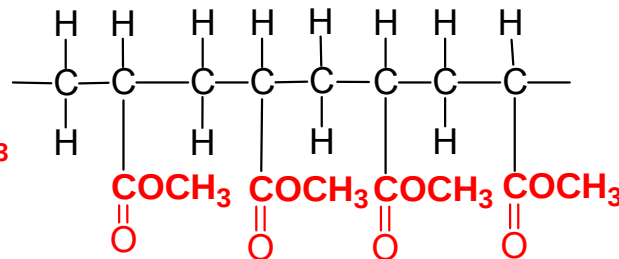
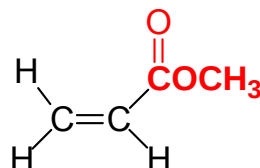
Przykłady

monomer

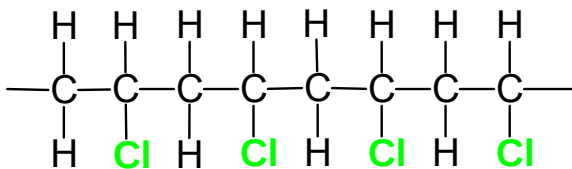
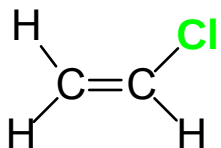
polimer



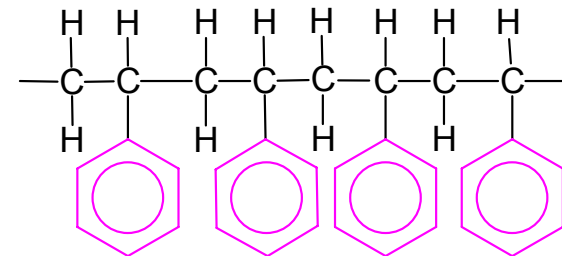
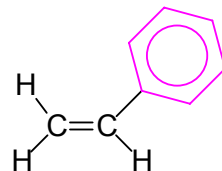
polyethylene



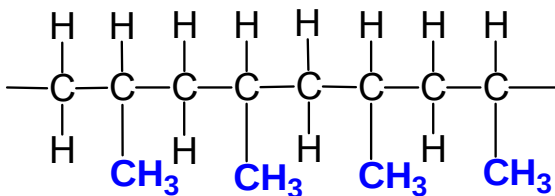
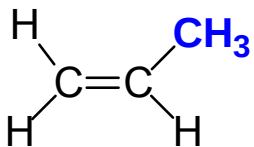
Poly(methyl acrylate)



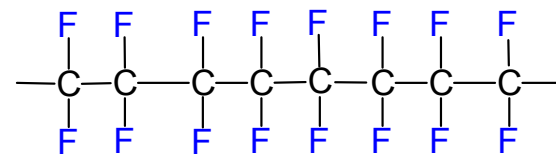
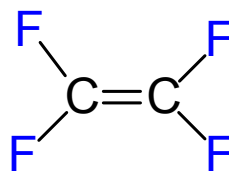
Poly(vinyl chloride)



polystyrene

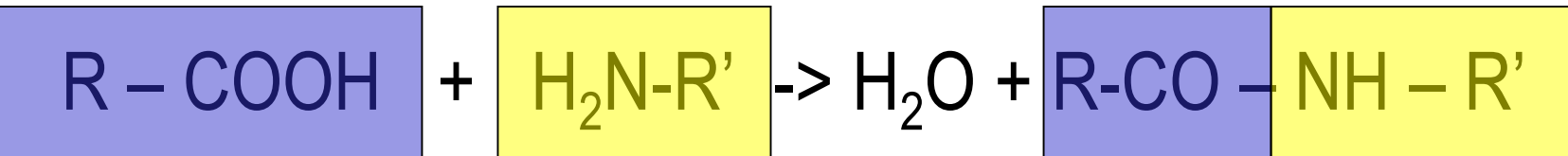


polypropylene



teflon

Polikondensacija



Monomer 1

Monomer 2

Kopolimer

Polikondensacja

- Reakcja ta musi być wielokrotnie powtórzona przy wzroście polimeru. Przebiega ona stosunkowo wolno.
- Tak powstają np. poliuretan, polistyren, epoksy, silikony, ..

Czynniki wpływające na właściwości polimerów

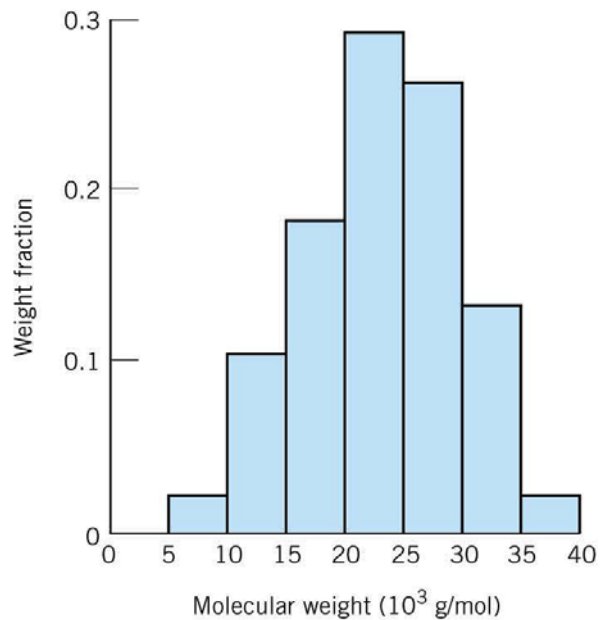
- Właściwości polimerów zależą od wszystkiego:
 - Masa molowa;
 - Wielkość sił działających między cząsteczkami;
 - Podatność łańcucha na wyginanie, możliwość obrotu łańcucha;
 - Struktura: stopień krystaliczności, rozgałęzienia, usieciowanie itd;
 - Temperatura

Masa molowa

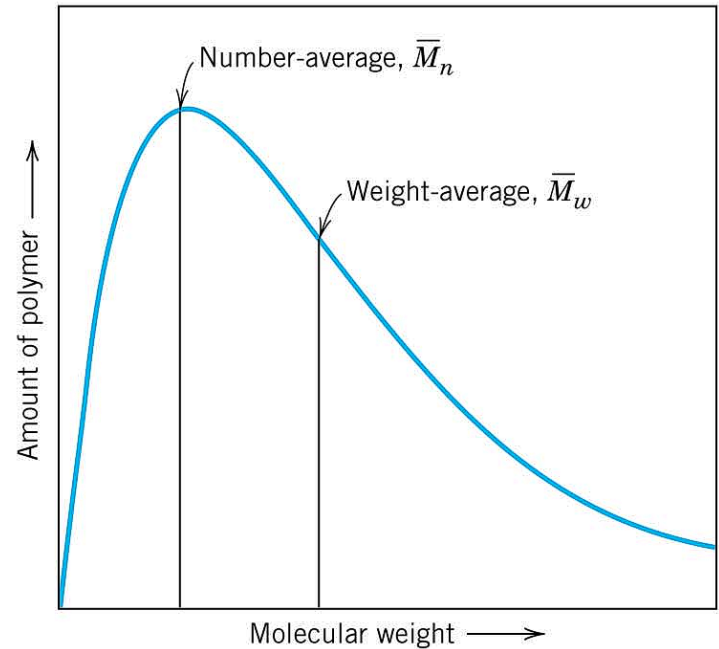
- Łańcuchy nie mają równej długości: można mówić o średniej masie molowej;
- Wyznaczenie masy molowej nie jest proste:
 - Rozpraszanie światła (łańcuchy mają długość porównywalną z długością fali)
 - Lepkość
 - Spektrometria masowa (matrix-assisted laser-desorption ionization mass spectroscopy)
 - Chromatografia (size exclusion chromatography)

Masa molowa

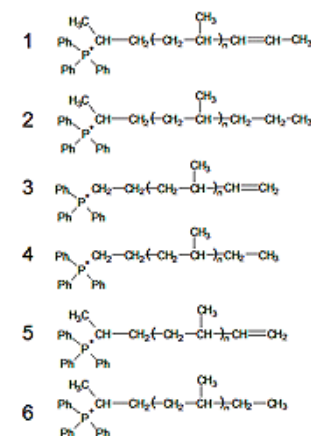
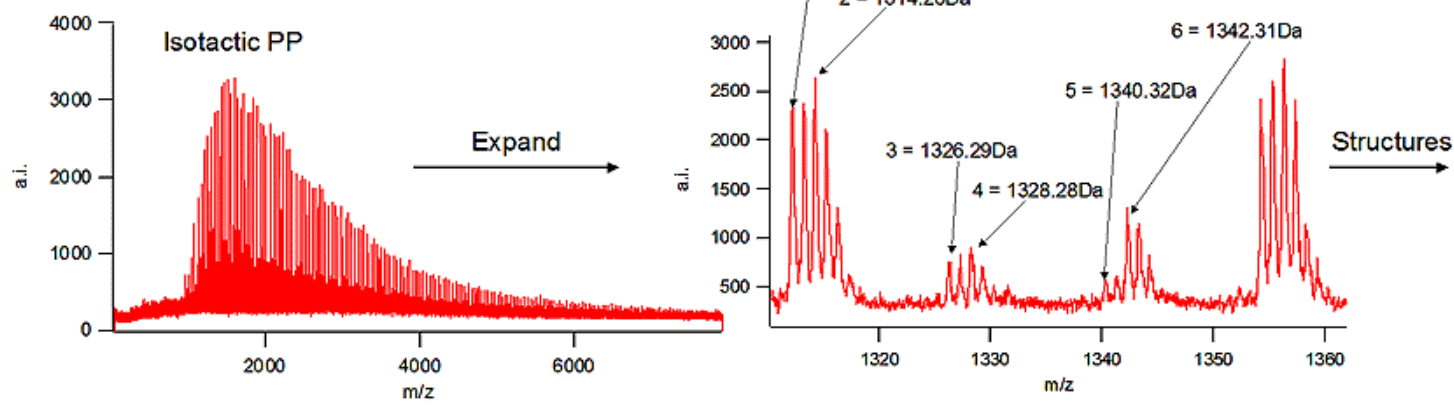
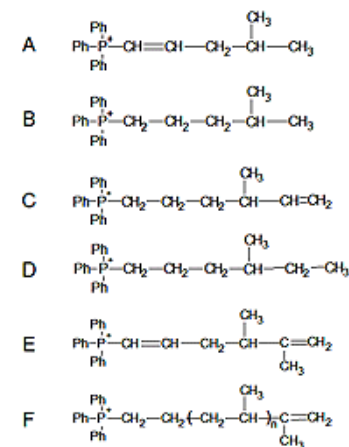
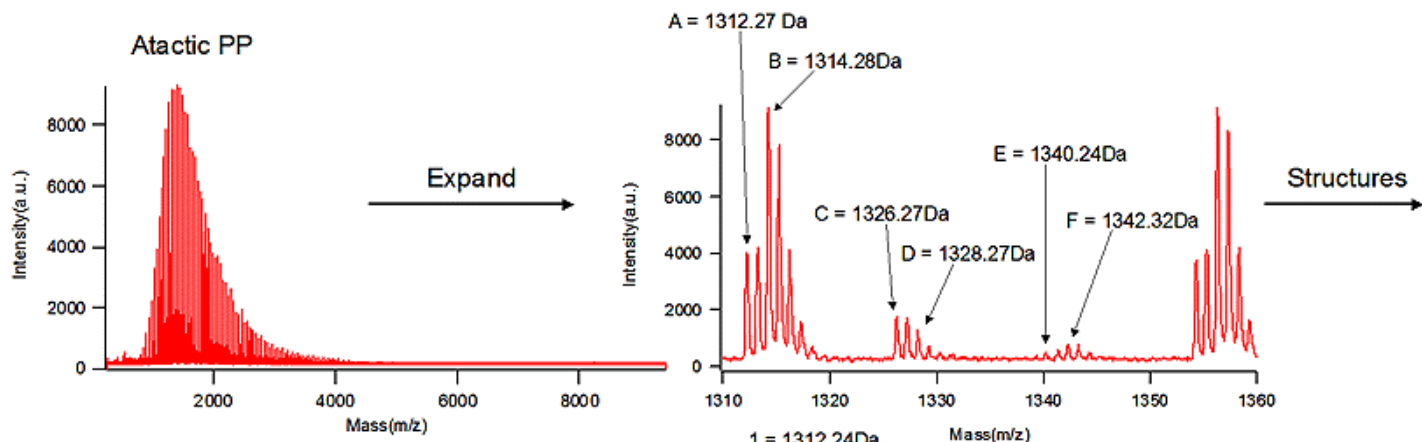
$$\overline{M}_w = \sum w_i M_i$$



Typowy rozkład mas molowych



Przykład: Masa molowa polipropylenu



Siły działające między molekułami

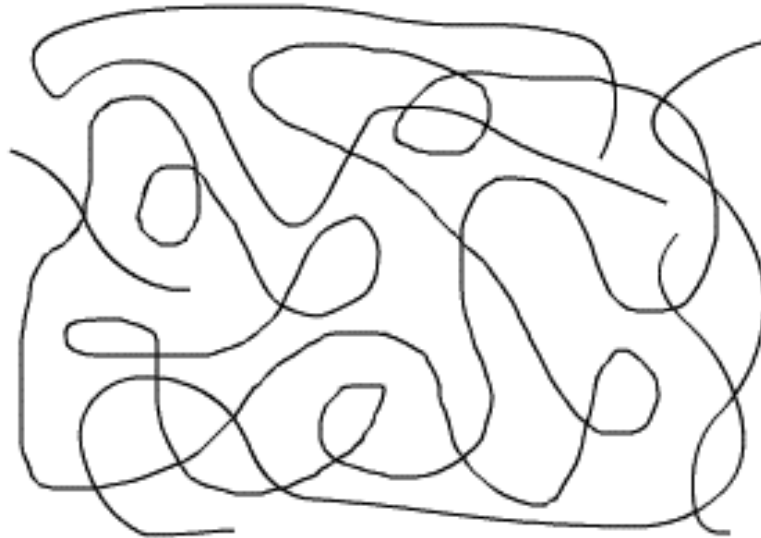
- Wewnątrz łańcucha: siły kowalencyjne
- Pomędzy łańcuchami:
 - Wodorowe
 - Van der Waalsa

Podatność łańcucha na wyginanie

- Zależy od:
 - Wiązań, stopnia usieciowania
 - Stopnia krystalizacji
 - Temperatury
 - Rodzaju i wielkości grup bocznych

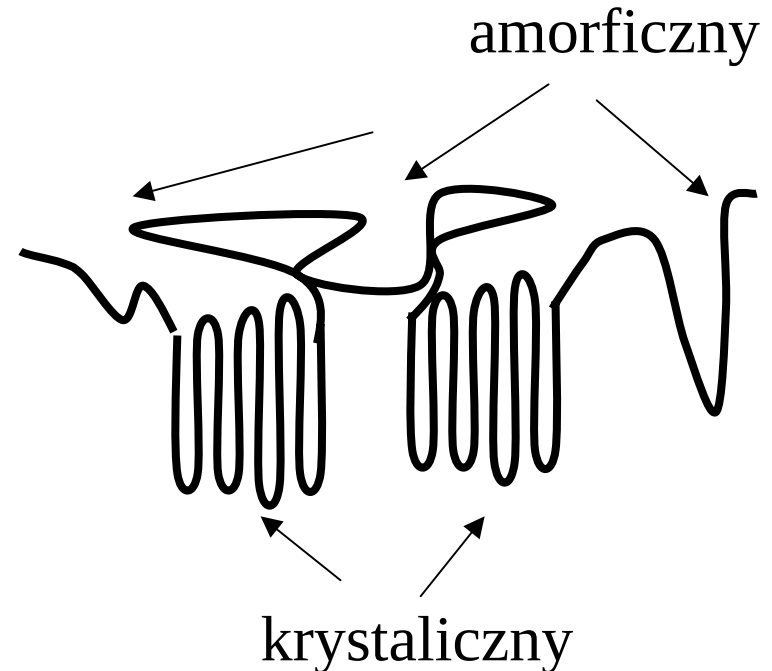
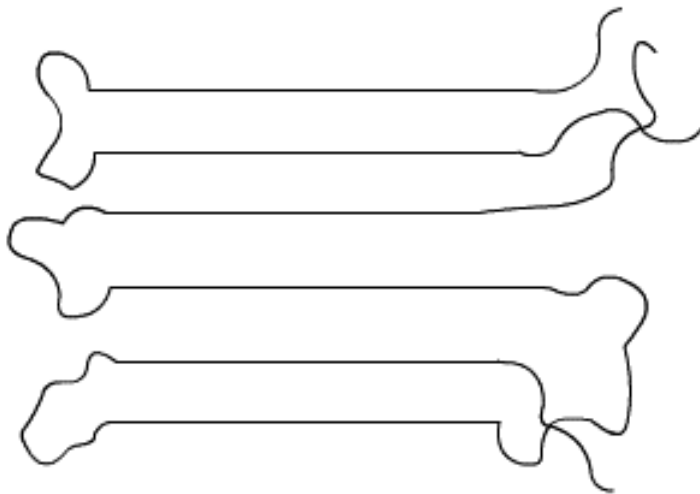
Stopień krystalizacji

- Struktura polimerów jest najczęściej amorficzna, ale może też być krystaliczna

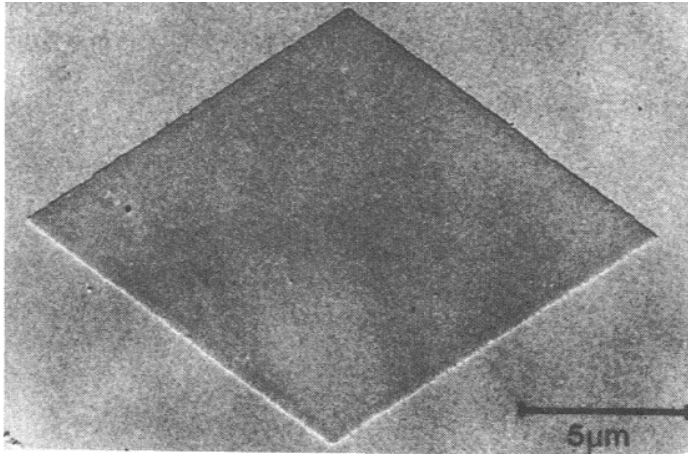


Stopień krystalizacji

- Struktura krystaliczna polimeru nigdy nie jest w 100% uporządkowana. Istnieją w polimerze obszary o grubości rzędu 10 nm uporządkowane, na przemian z nieuporządkowanymi



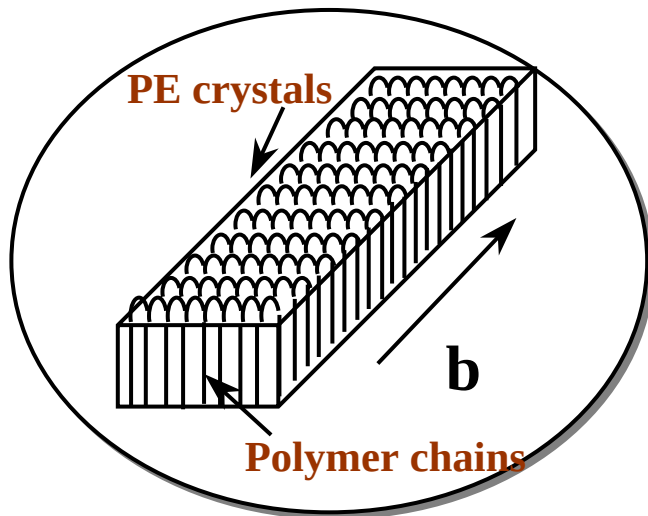
Kryształy polietylenu



pojedynczy kryształ



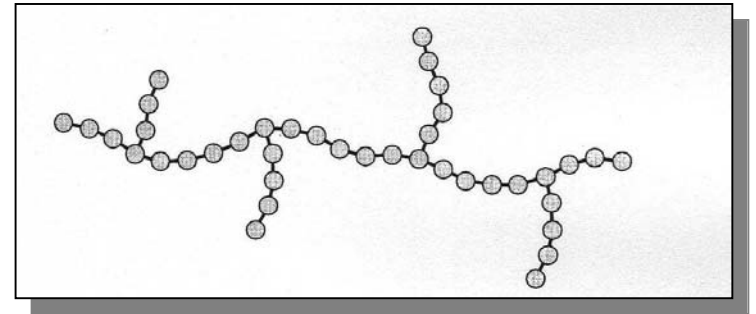
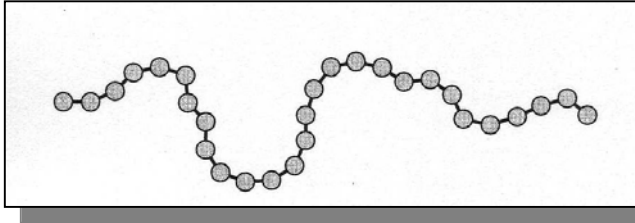
Obraz dyfrakcji elektronowej



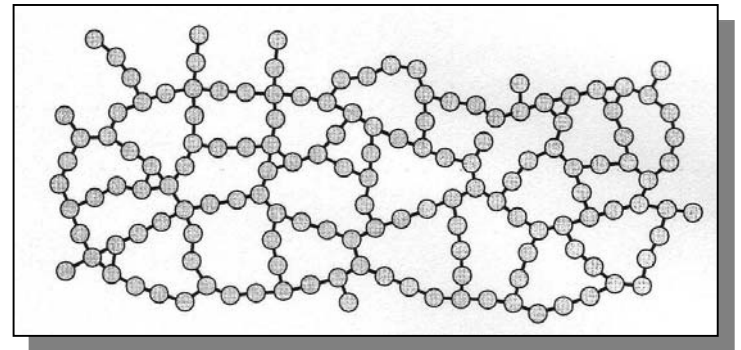
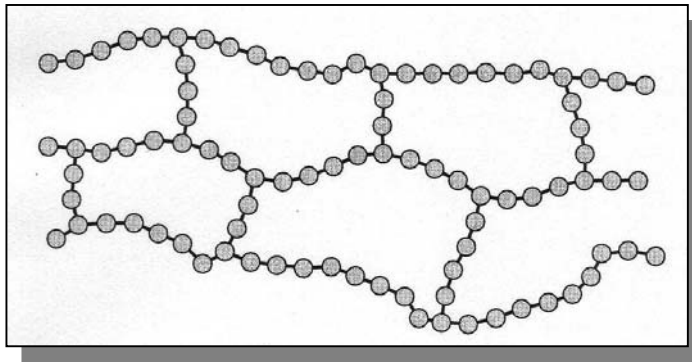
Stopień krystalizacji

- Stopień krystalizacji zależy od wielu czynników:
 - Ilość rozgałęzień (im więcej tym mniejsza tendencja do krystalizacji);
 - Wielkość i asymetria grup bocznych
 - Długość łańcucha
 - Szybkość chłodzenia
 - Odkształcanie łańcuchów i inne sposoby wymuszania kierunku w czasie chłodzenia

Inne aspekty struktury polimerów

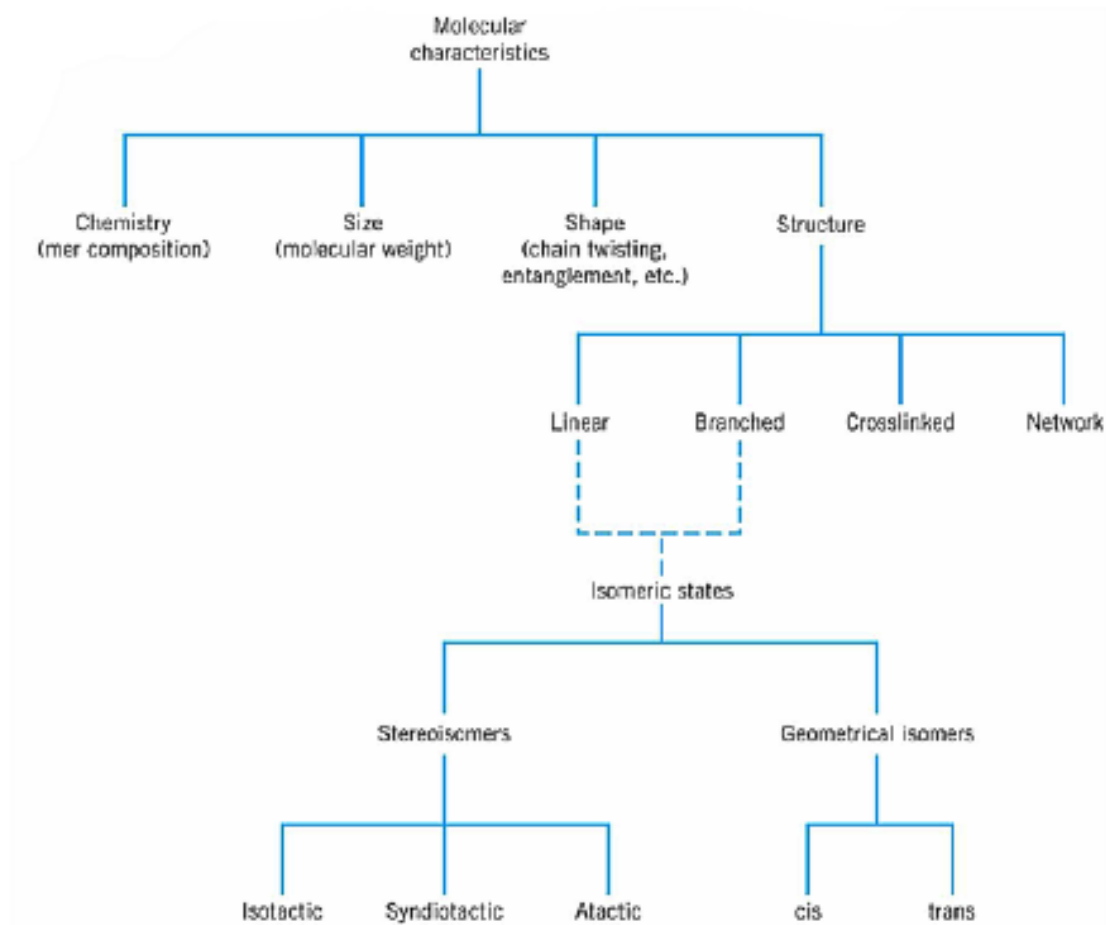


Rozgałęzienia



Połączenia między łańcuchami

Podsumowując:



Jeszcze inne aspekty struktury polimerów

- *Homopolimery - kopolimery*

Formation of homopolymers and copolymers

a. Homopolymer



b. Copolymers

Alternating



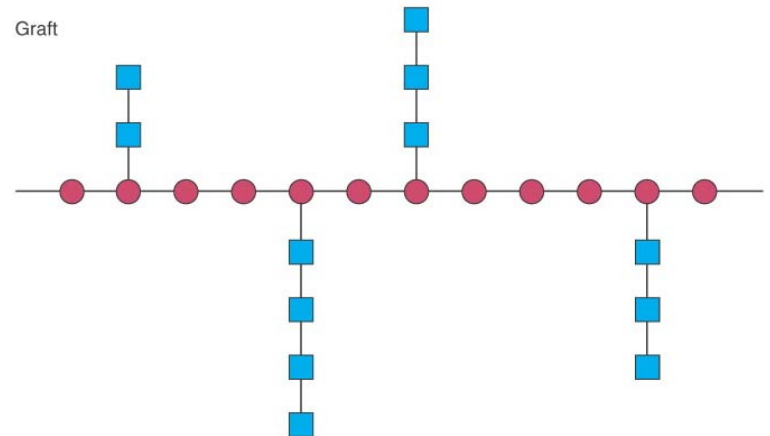
Random



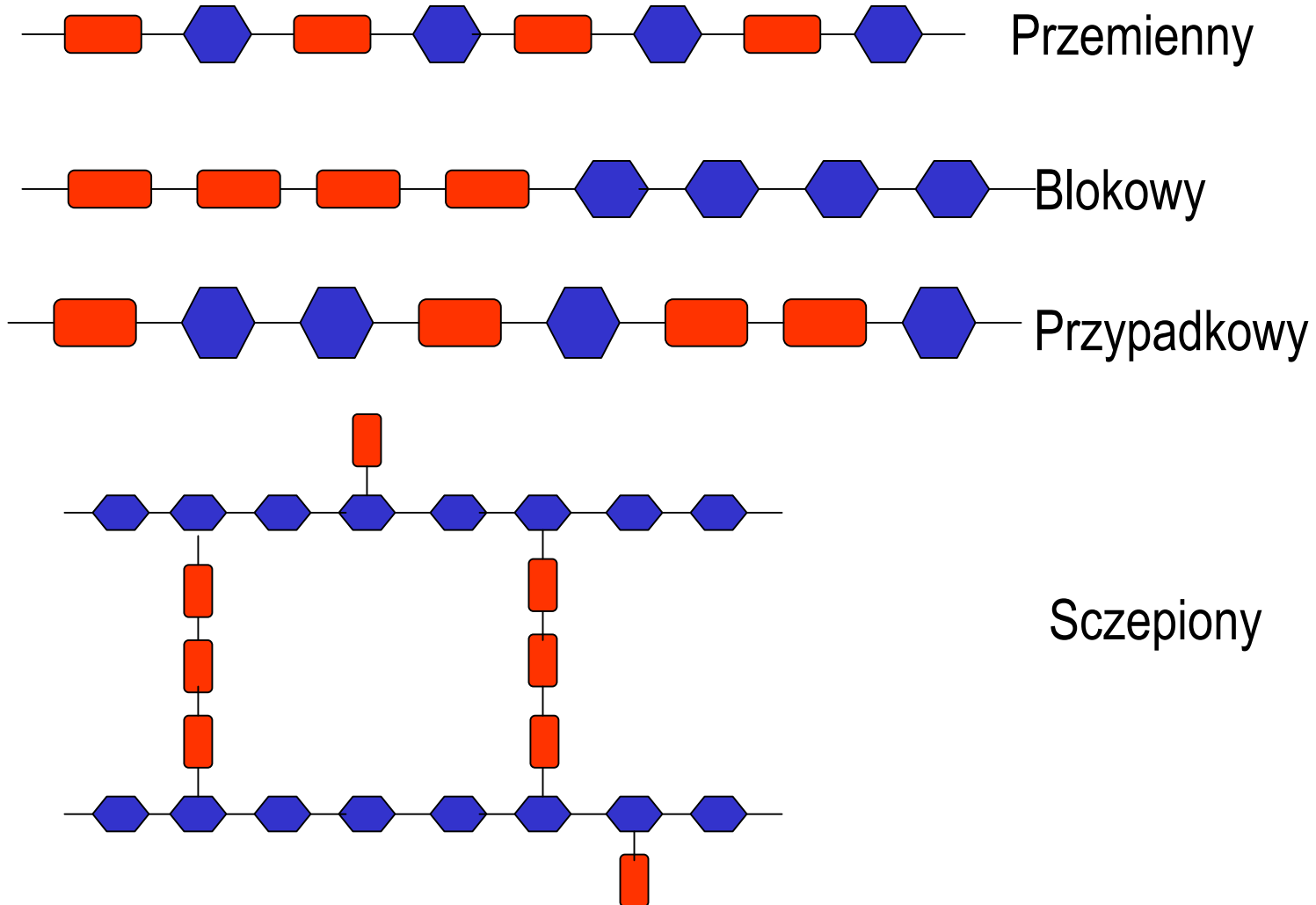
Block



Graft

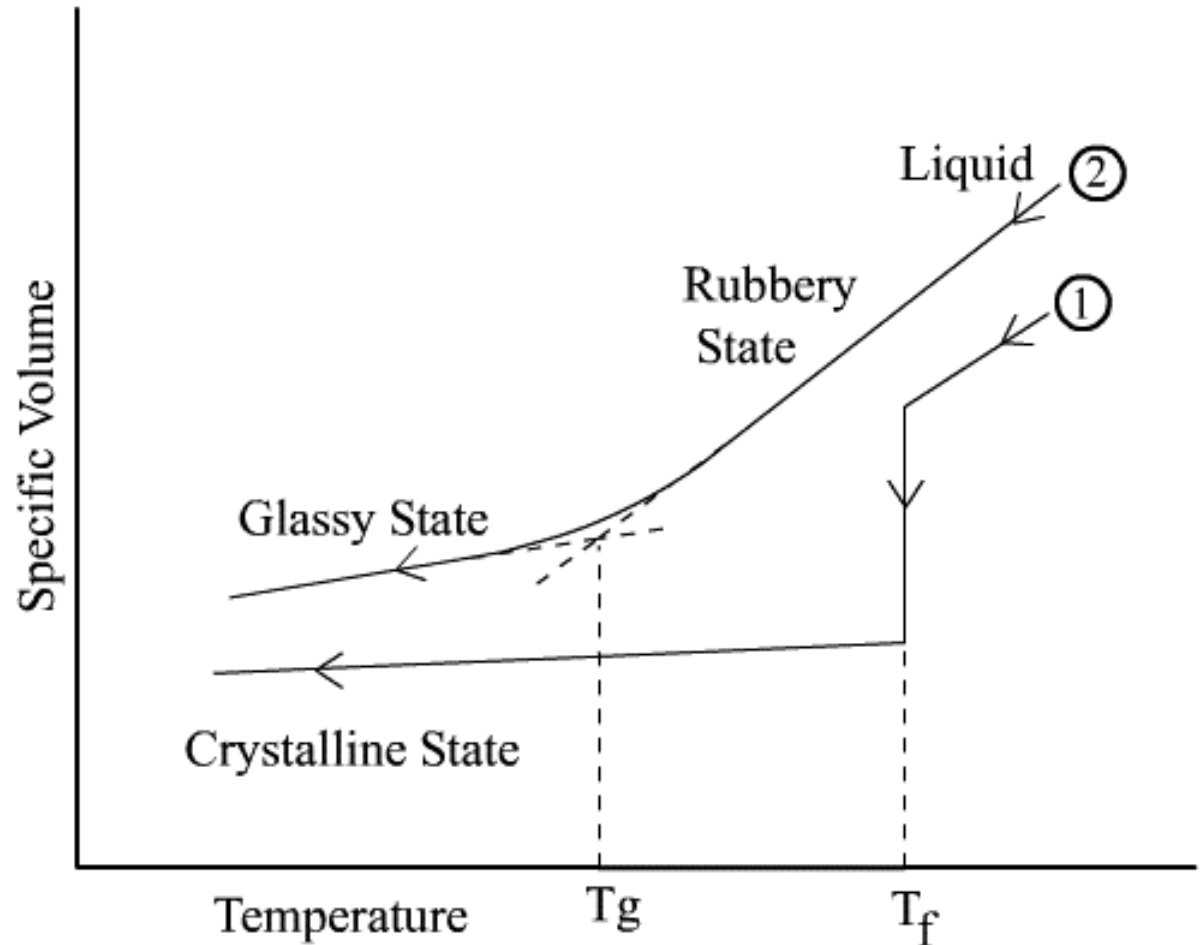


Kopolimery

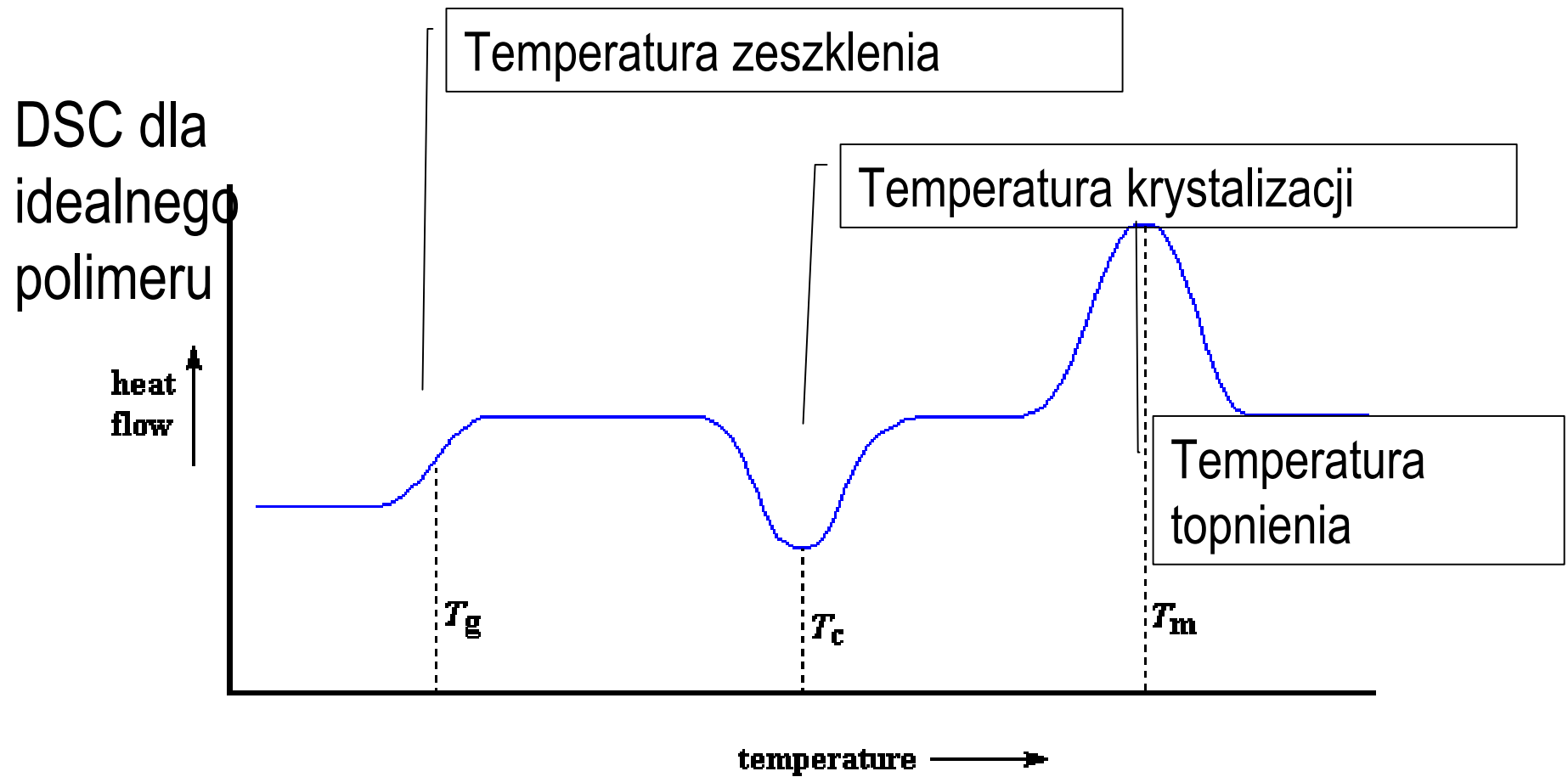


Temperatura

Idealny polimer



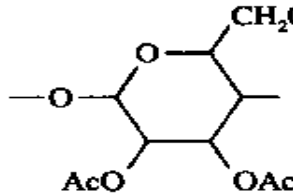
Temperatura



Temperatura

- Niektóre polimery są używane w stanie gumy (elastomery);
- Niektóre w stanie szklistym;
- Niektóre w stanie krystalicznym, częściowo krystalicznym;
- Niektóre polimery w ogóle nie występują we wszystkich fazach;

Przykłady

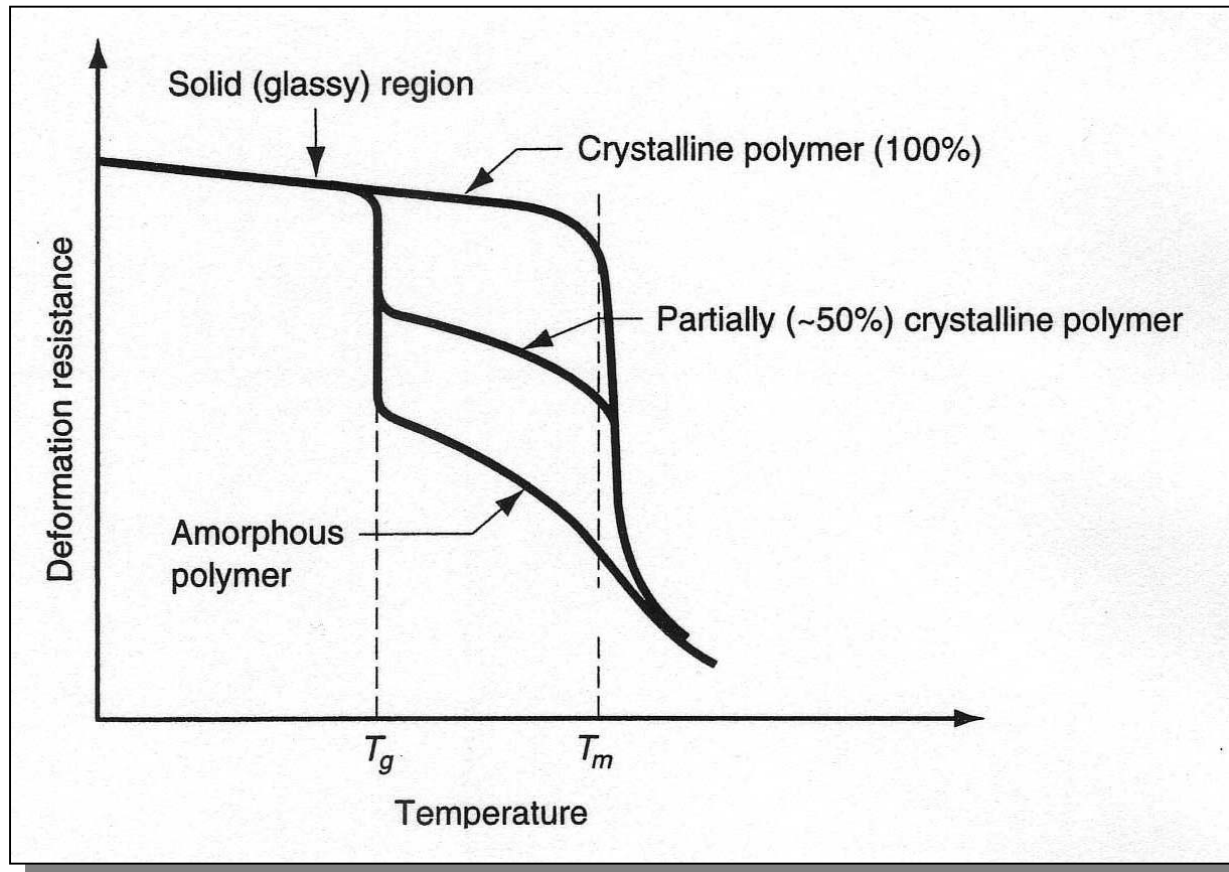
Polymer	Repeating Unit	T_g (°C)	T_m (°C)
Polydimethylsiloxane	$-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-$	-127	-40
Polyethylene	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	-125	137
Polyoxymethylene	$-\text{CH}_2\text{O}-$	-82	181
Natural rubber (polyisoprene)	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2-$	-73	28
Polyisobutylene	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	-73	44
Poly(ethylene oxide)	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$	-41	66
Poly(vinylidene fluoride)	$-\text{CH}_2\text{CF}_2-$	-40	185
Polypropylene	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$	-8	176
Poly(vinyl fluoride)	$-\text{CH}_2\text{CHF}-$	41	200
Poly(vinylidene chloride)	$-\text{CH}_2\text{CCl}_2-$	-18	200
Poly(vinyl acetate)	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-$	32	
Poly(chlorotrifluoroethylene)	$-\text{CF}_2\text{CFCl}-$		220
Poly(ϵ -caprolactam)	$-(\text{CH}_2)_5\text{CONH}-$	52	223
Poly(hexamethylene adipamide)	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	50	265
Poly(ethylene terephthalate)	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$	61	270
Poly(vinyl chloride)	$-\text{CH}_2\text{CHCl}-$	81	273
Polystyrene	$-\text{CH}_2\text{CH}\phi-$	100	250
Poly(methyl methacrylate)	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_3)-$	105	200
Cellulose triacetate			306
Polytetrafluoroethylene	$-\text{CF}_2\text{CF}_2-$	117	327

Właściwości polimerów

- W związku z różnymi właściwościami i strukturą dzieli się polimery na różne grupy, np:
 - Elastomery;
 - Polimery usieciowane;
 - Polimery termo-, chemo- itp. utwardzalne;
 - Polimery termoplastyczne;
 - Ciekłe kryształy;
- Podziały są dość skomplikowane i nie całkowicie jednoznaczne;

Właściwości i przykłady polimerów o różnych właściwościach

Termoplastyczne zachowanie polimerów



Polimery termoplastyczne

- Akryle
 - np Plexiglas (polymethylmethacrylate, PMMA)
 - soczewki, okna samolotów, włókna
- Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS)
 - tzw inżynierski plastik
 - części samochodowe, rury
- Fluoropolimery (PTFE)

Polimery termoplastyczne

- Poliamidy
 - np. Nylon
- Poliwęglany
 - np. CD, kaski, okna
- Poliestery
 - np. butelki, filmy do aparatu, włókna (Dacron)
- Polietylen (PE)
- PP
 - wszystko
- PVC

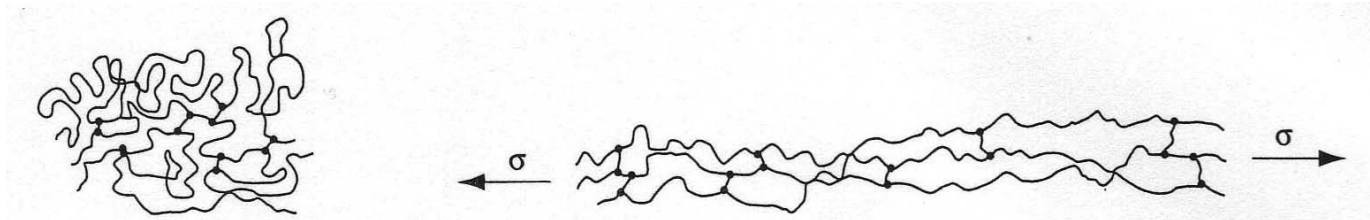
Polimery termoutwardzalne

- Po utwardzeniu nie można ich już przerabiać, topić itp
- Sztywniejsze, twardsze i termicznie bardziej odporne niż termoplastyczne
- Utwardzanie wynika z usieciowania
- Są to np. żywice epoksydowe, aminowe, poliestry, poliuretany, silikony

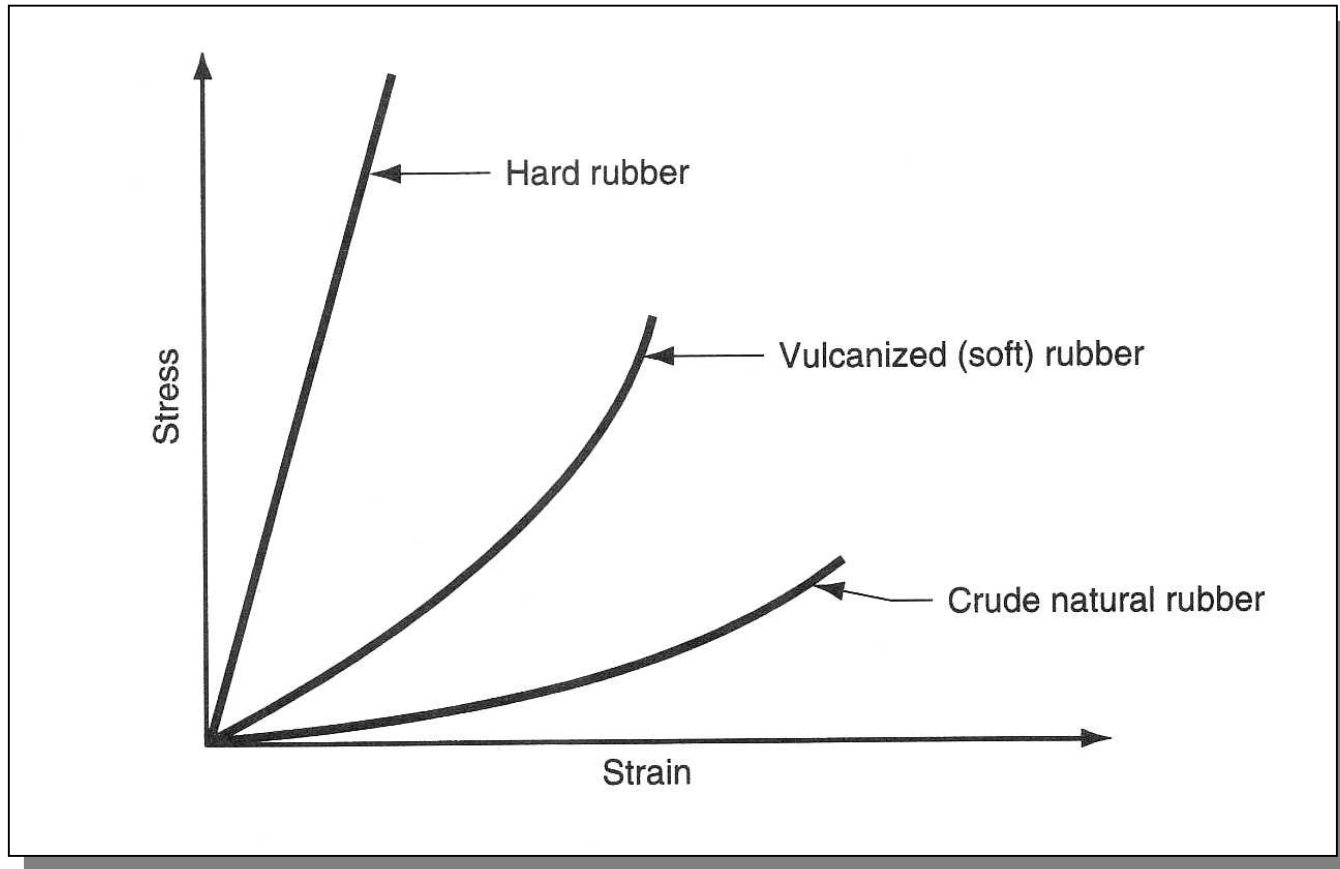
Elastomery

Elastomery

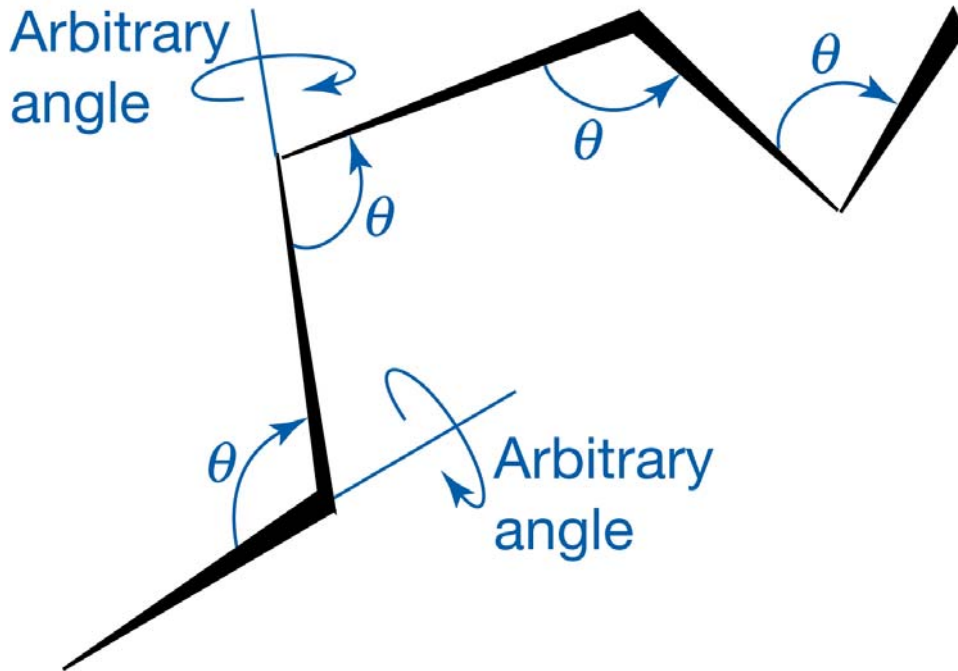
- Polimery o dużym odkształceniu sprężystym (500% i więcej).
Moduły sprężystości ROSNĄ wraz z temperaturą
- Elastomery mogą być
 - naturalne
 - Syntetyczne
- Długie łańcuchy; pewna ilość połączeń między łańcuchami



Właściwości sprężyste gumy

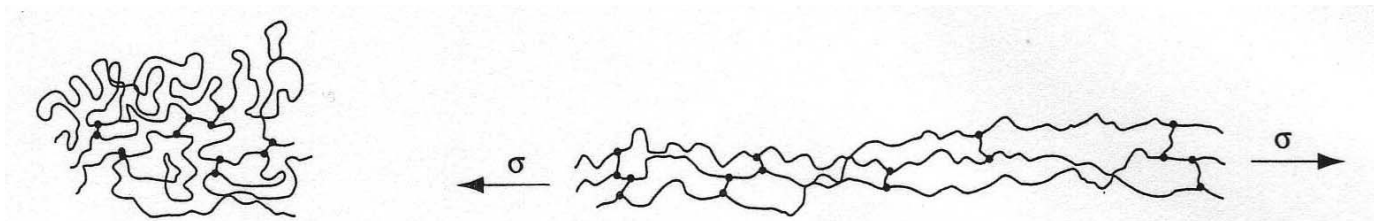


Na czym polega rozciąganie elastomeru

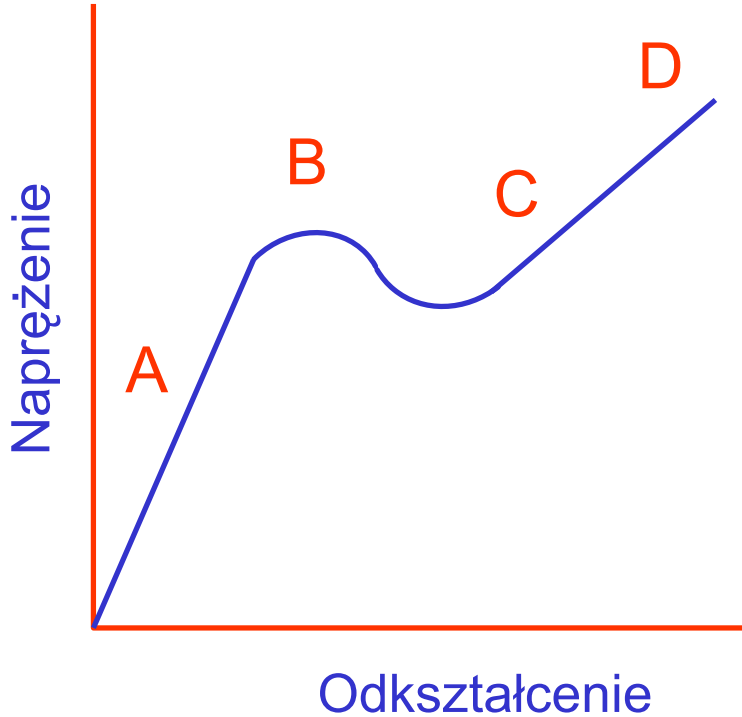


Na zmianie kształtu łańcucha wskutek obrotu poszczególnych wiązań wokół osi

Połączenia między łańcuchami nie są zrywane

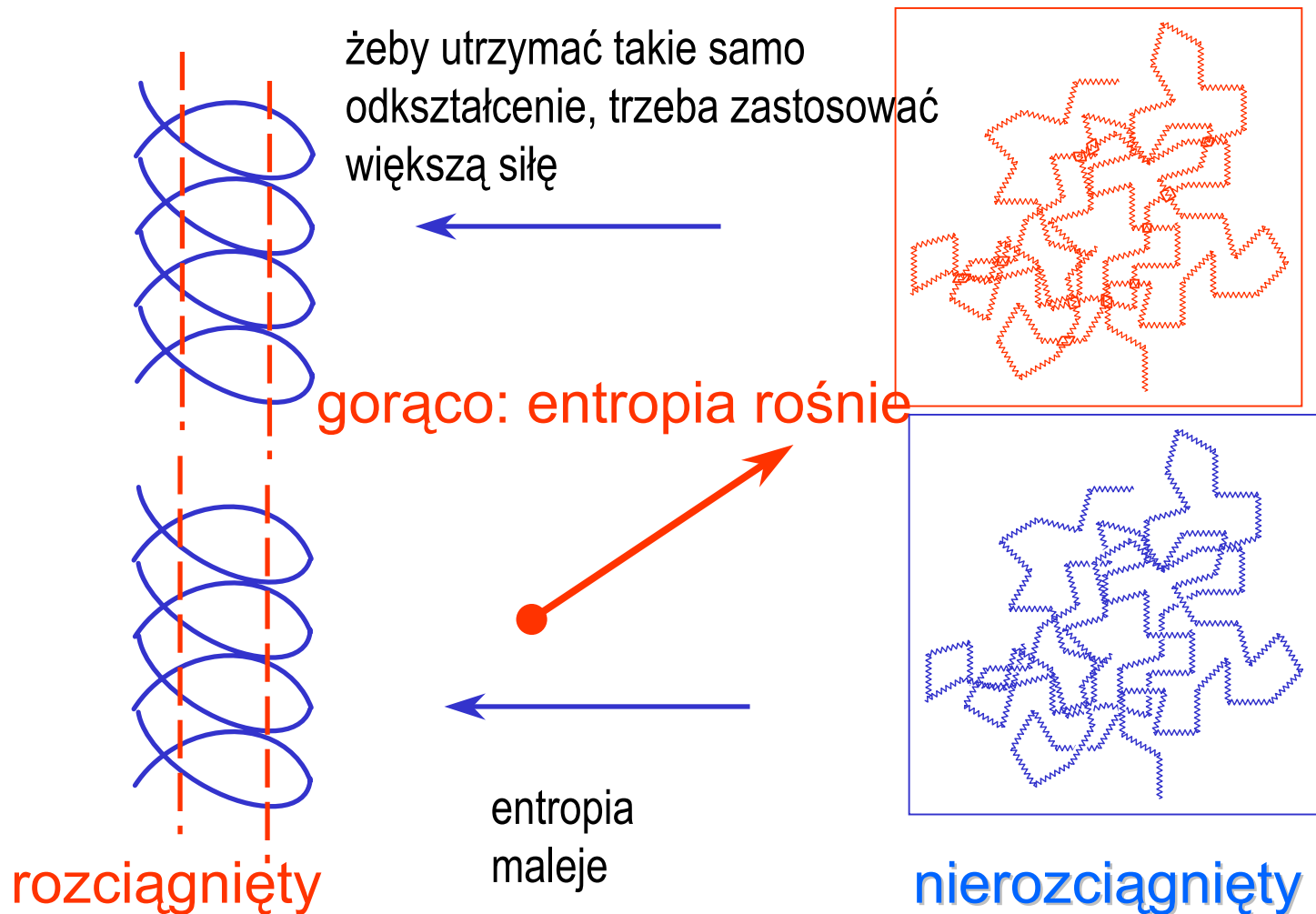


Napężenie-odkształcenie



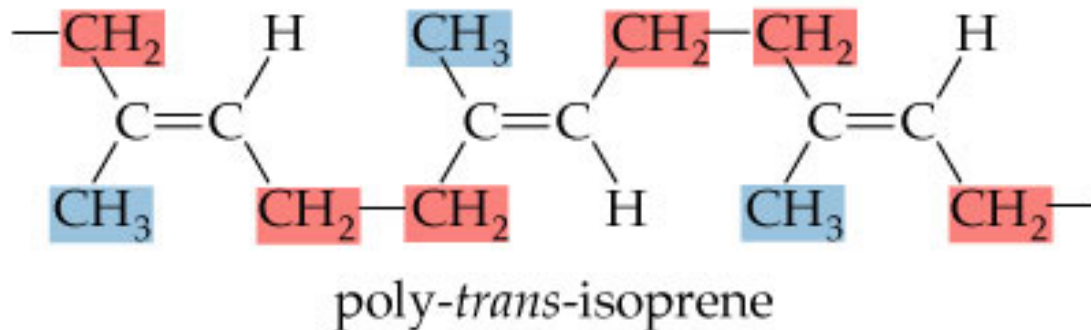
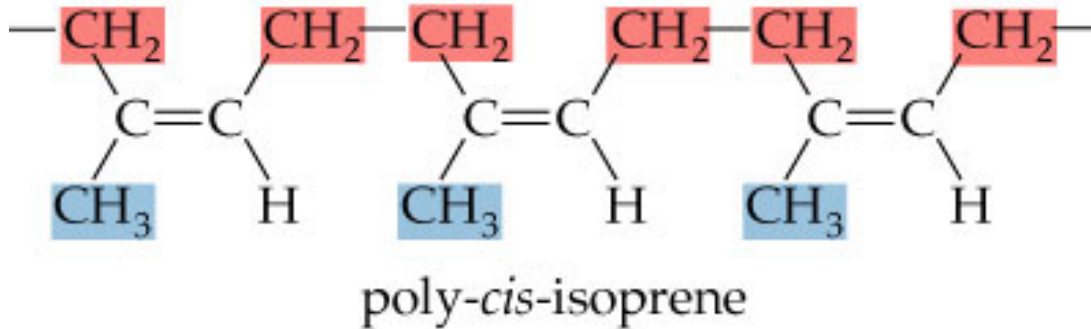
- A: obrót wiązań wokół osi, zrywanie wiązań van der Waalsa
- B: zrywanie wiązań między łańcuchami
- C: łańcuchy porządkują się i ustawiają równolegle do siebie
- D: zerwanie wiązań

Termodynamika: dlaczego moduły sprężystości rosną z temperaturą?



Naturalna guma

- Jest to poliizopren, otrzymany z lateksu poprzez usunięcie wody

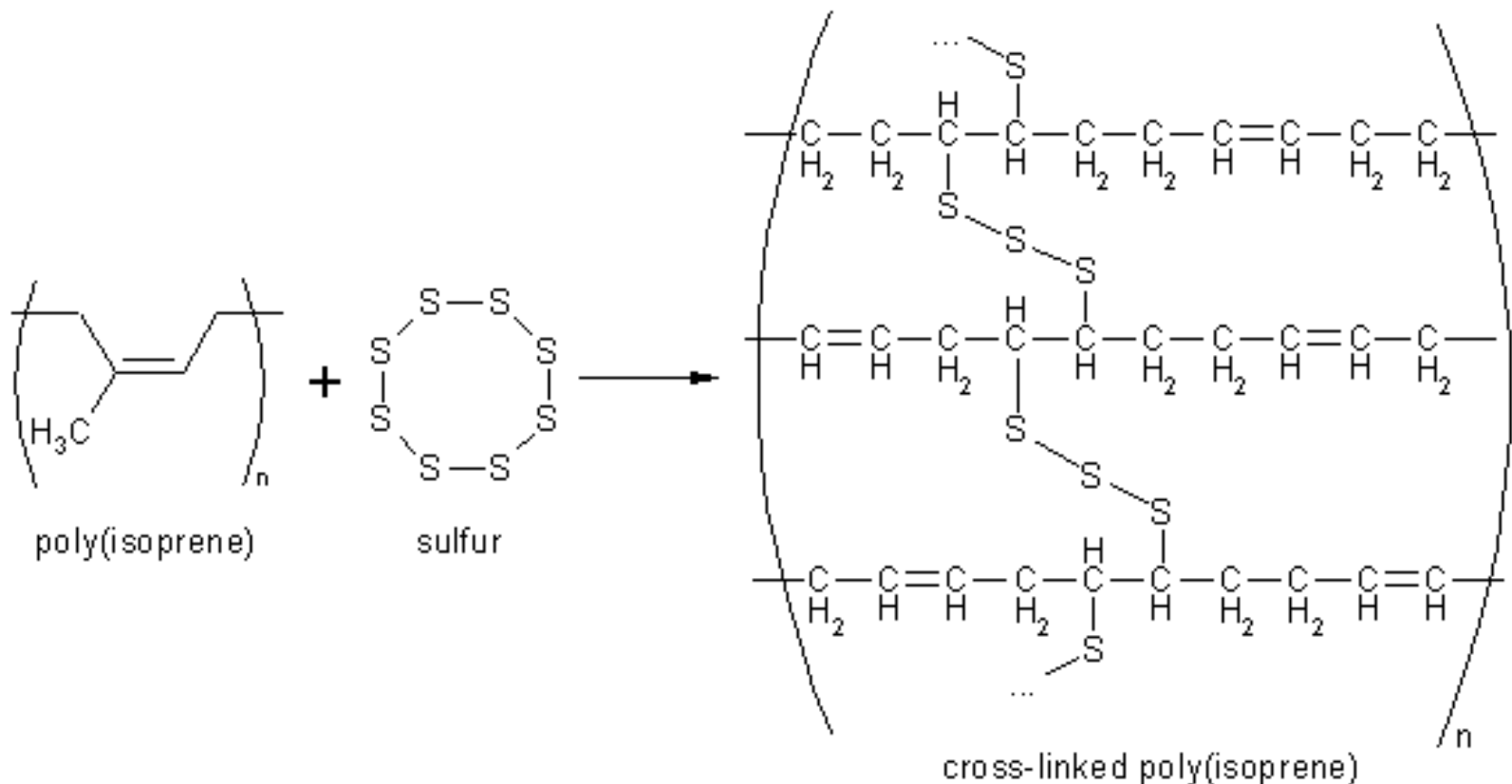


większość naturalnej gumy
-sztywna gdy zimno
-mięka gdy ciepło

Gutta percha
-sztywniejsza
-piłki golfowe

Naturalna guma

- Wulkanizacja powoduje powstanie wiązań między łańcuchami



Naturalna guma

- Degraduje się wskutek działania ciepła, słońca, tlenu, ozonu i oleju
- około 1/4 używanej gumy jest pochodzenia naturalnego
 - głównie:

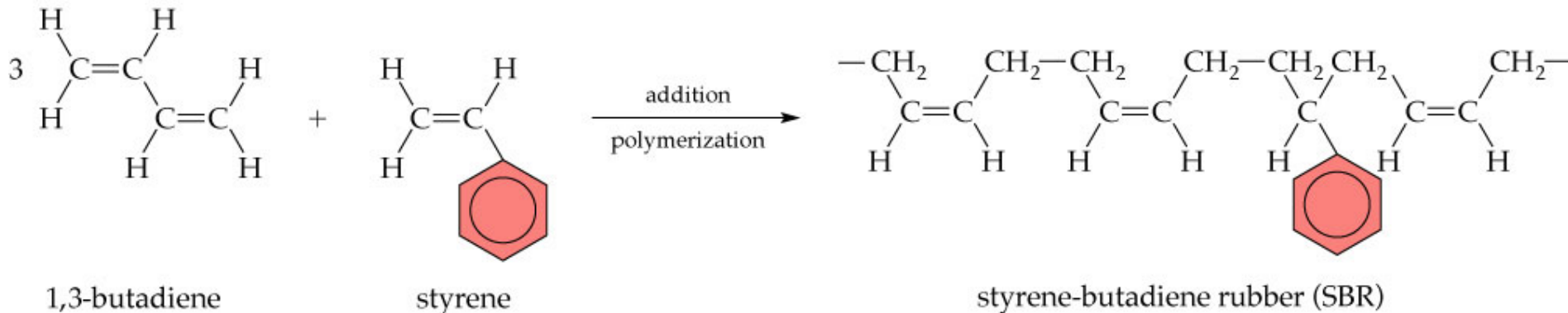
Syntetyczna guma

- Chloroprenowa
 - Znana jako neopren
 - Krystalizuje
 - Odporna na degradujący wpływ środowiska, ale droga
 - węże do paliwa, auto-części, pasy transmisyjne, nie opony

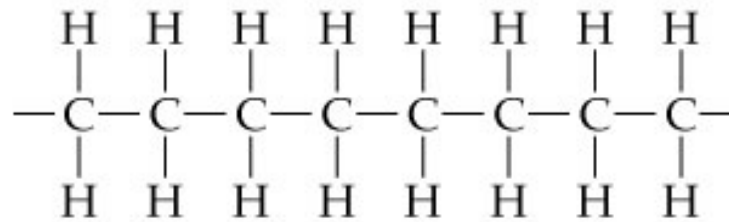
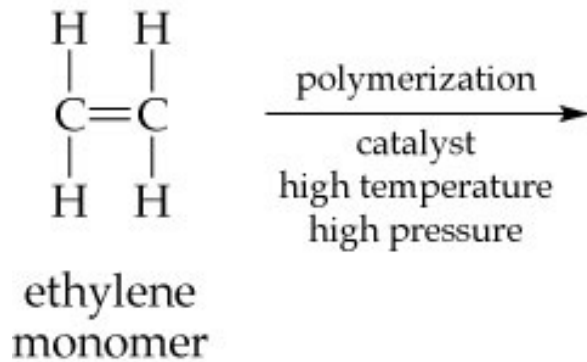
Syntetyczna guma



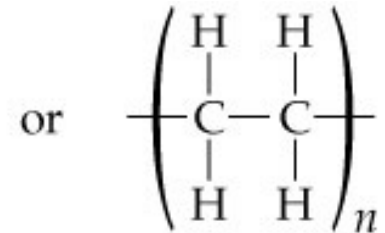
- Guma Styrenowo-Butadienowa
 - Elastomer termoplastyczny najbardziej używany (tuż przed naturalną)
 - Opony, buty, izolacja kabli



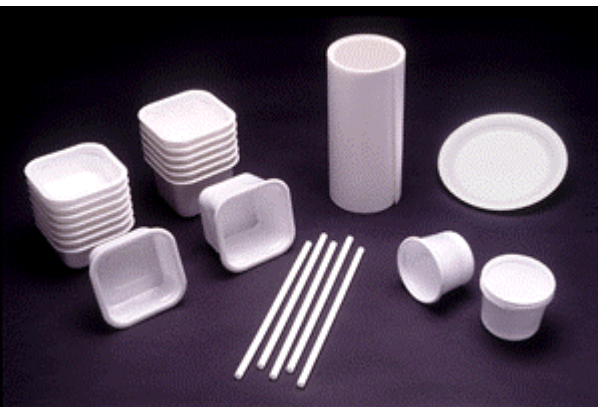
Polietylen:



polyethylene



repeating unit



Polietylen:

Własności etylenu bardzo silnie zależą od masy molowej oraz od tego, czy łańcuch jest rozgałęziony, czy liniowy:

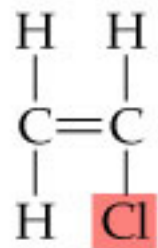
- UHMWPE (ultra ciężki) gęstość $> 0.97 \text{ g/cm}^3$, masa molowa 3,000,000 - 6,000,000 g/mol

- HDPE (duża gęstość), $0.94 \text{ g/cm}^3 - 0.969 \text{ g/cm}^3$, masa molowa 200,000 - 500,000; jest liniowy i krystaliczny;

- LDPE (mała gęstość), $0.910 \text{ g/cm}^3 - 0.925 \text{ g/cm}^3$,
rozgałęziony.

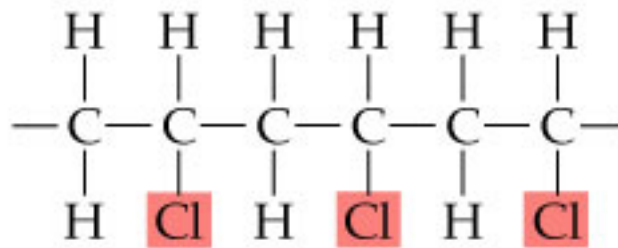


PVC



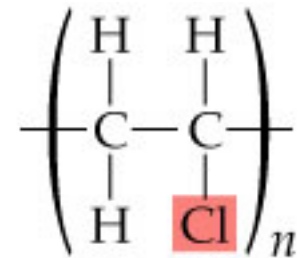
vinyl chloride
monomer

polymerization



poly(vinyl chloride)
(PVC)

or



repeating
unit

PVC

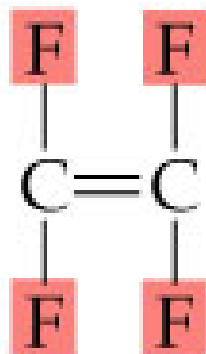
- PVC został otrzymany po raz pierwszy przez niemieckiego chemika (Eugen Baumann, 1872).



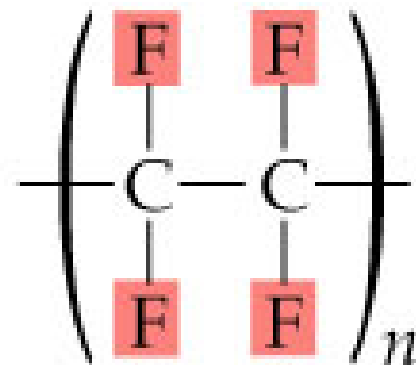
Zastosowania PVC



Teflon



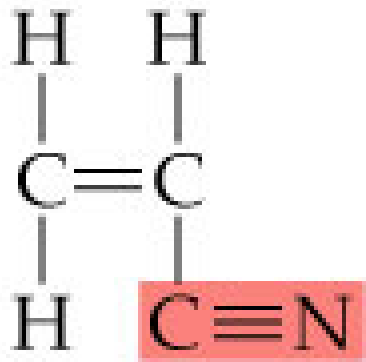
tetrafluoroethylene
monomer



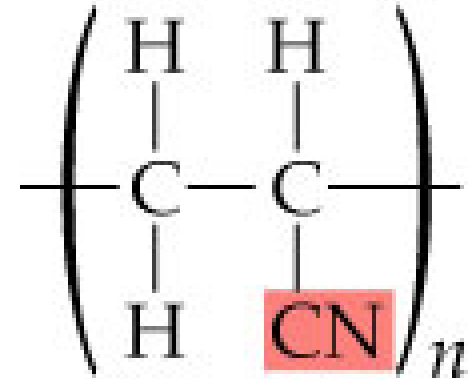
polytetrafluoroethylene
(Teflon)



Poliakrylonitryl



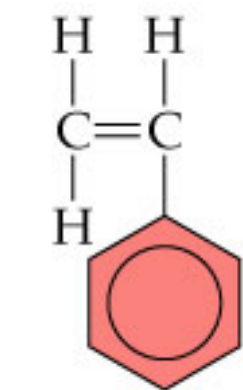
acrylonitrile
monomer



polyacrylonitrile

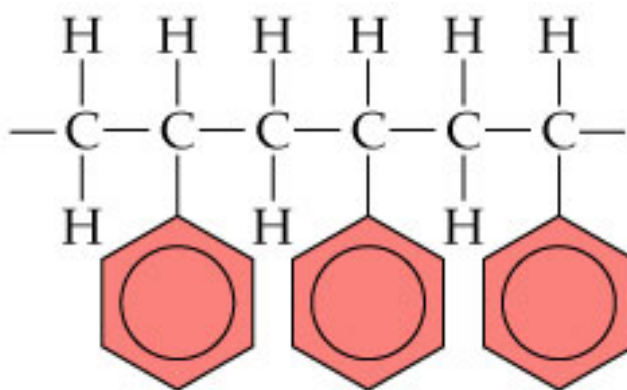


Polistyrene



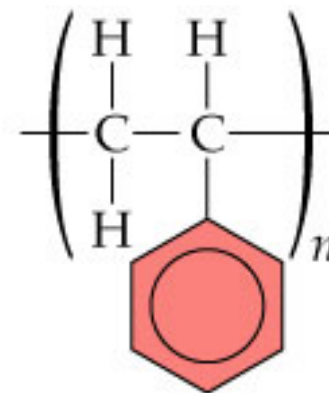
styrene
monomer

polymerization →



polystyrene

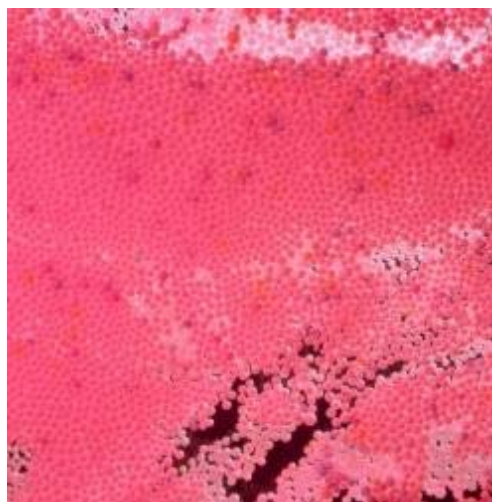
or



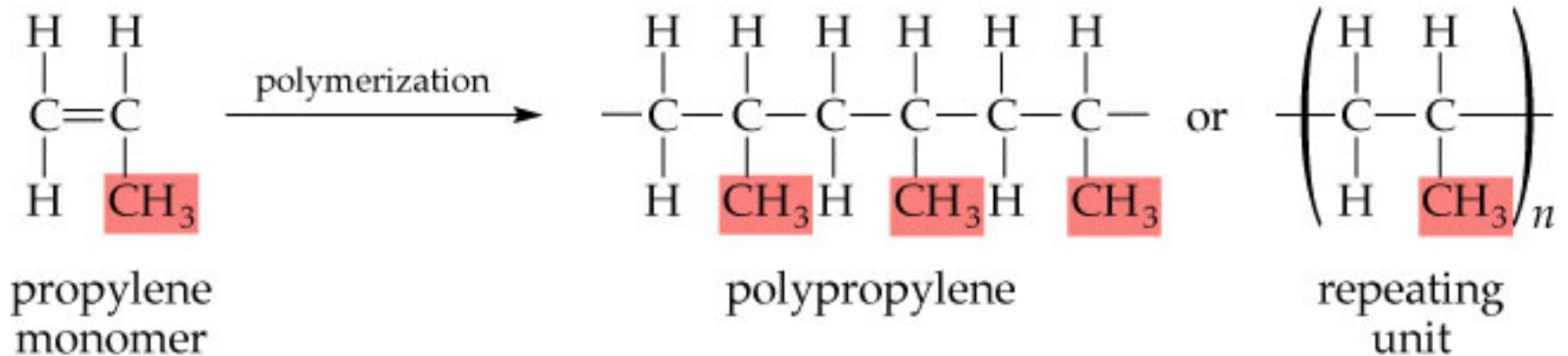
repeating
unit

Styropian

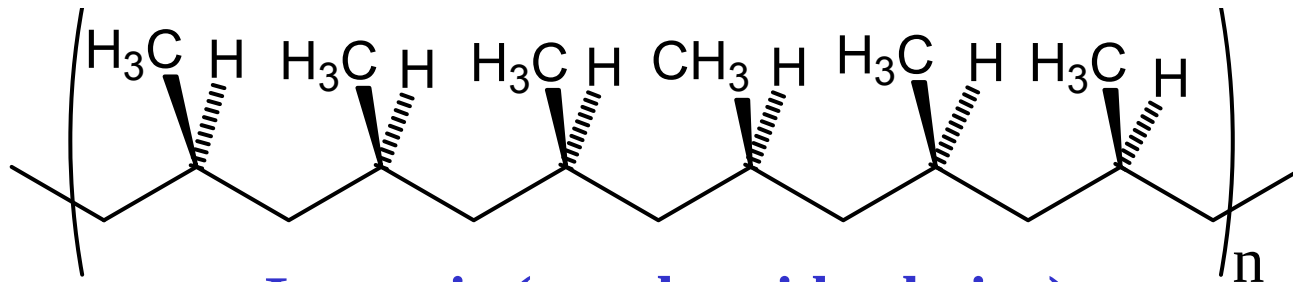
- W czasie polimeryzacji wdmuchuje się gaz do polimeru--
95 % styropianu to powietrze



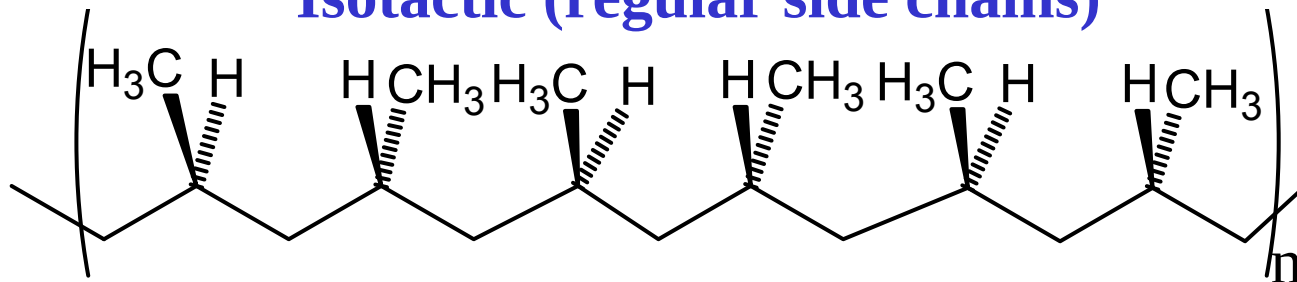
Polipropylen



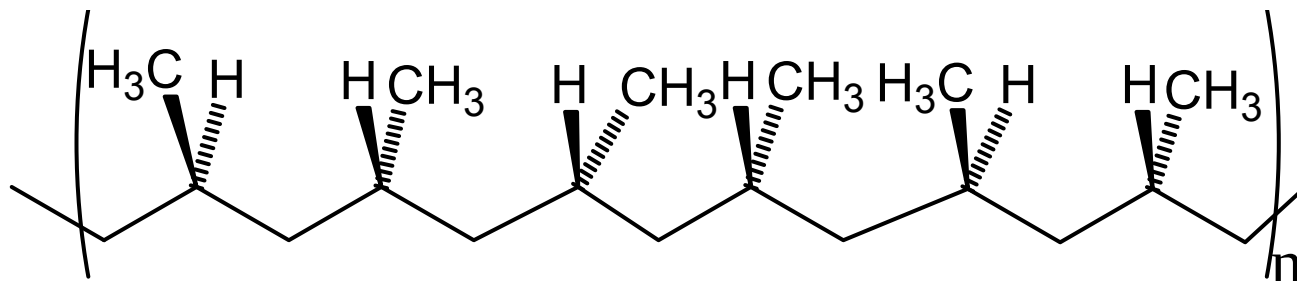
Polipropylen



Isotactic (regular side chains)

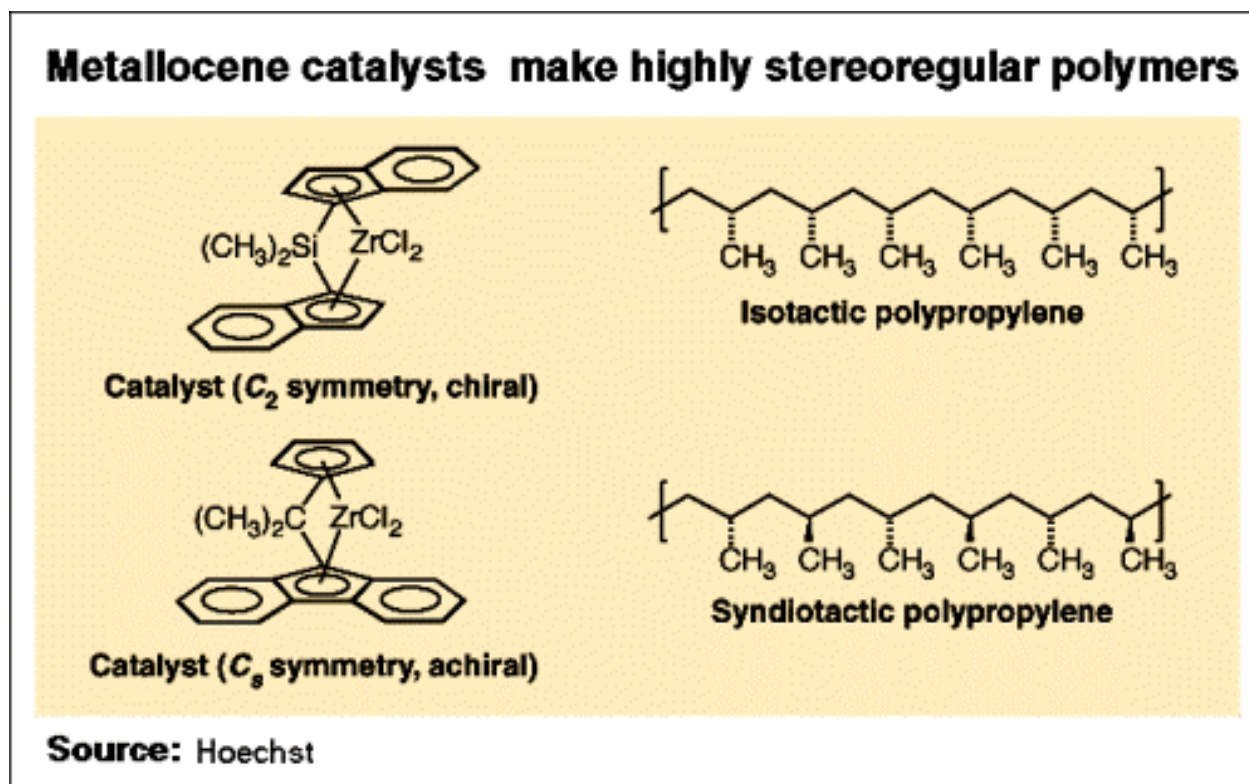


Syndiotactic (alternate side chains)



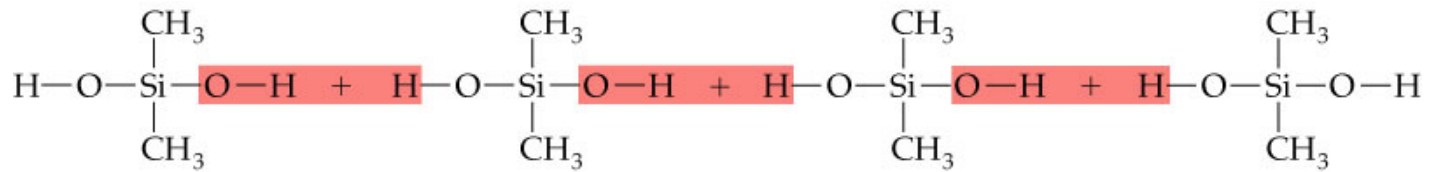
Atactic (random side chains)

Struktura zależy od katalizatora



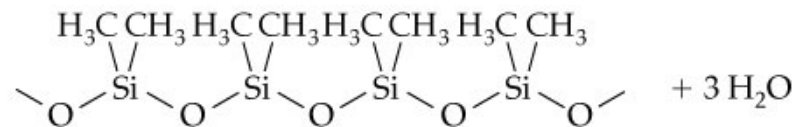
<http://acsinfo.acs.org/hotartcl/cenear/950911/artg2.html>

Silikony

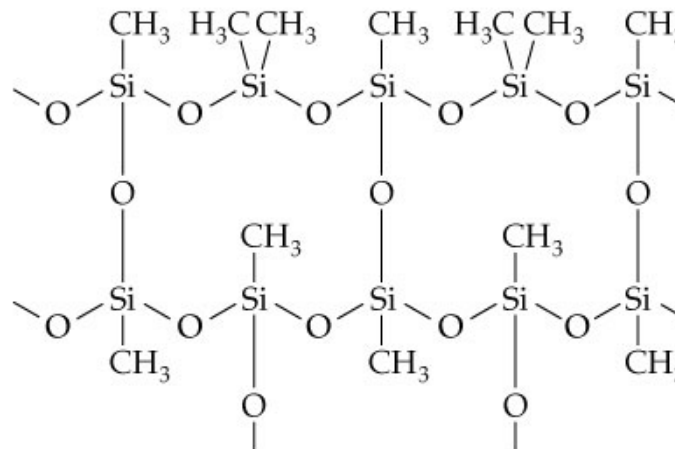


alcohol monomers

polymerization
↓



chemicals
or heat
↓

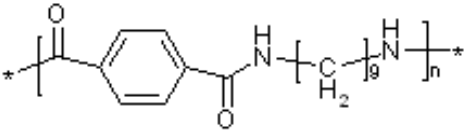
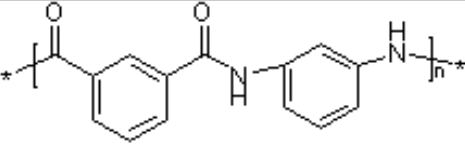
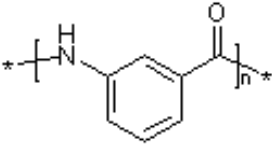
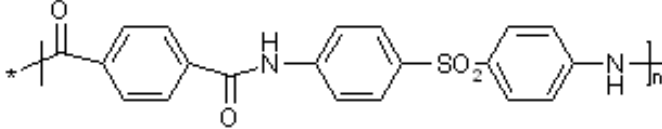


methyl silicone cross-linked polymer

Poliamidy aromatyczne

- Polimery zawierające w łańcuchu grupę **–CONH–**, połączona z obydwu stron fragmentami aromatycznymi: fenyłowymi, naftalowymi, heterocyklicznymi.
- Mogą one zawierać również inne grupy, które nie są bezpośrednio związane z grupą amidową

Poliamidy aromatyczne

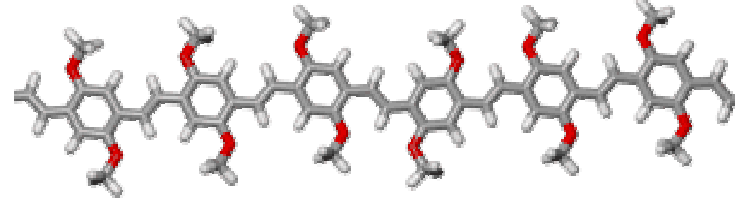
włókno	budowa	t_{roz} [°C]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]	Odporność termiczna [K]
Nylon 9T		583	34	413
<u>Nomex</u>		653	16-20	448
Kevlar		843	5-15	523
<u>Sulfon T</u>		698	8-10	573

Polimery z pamięcią kształtu

- SMP (shape memory polymers):

Polimery termoplastyczne na bazie poliuretanu, o szerokim zakresie temperatur zeszklenia.

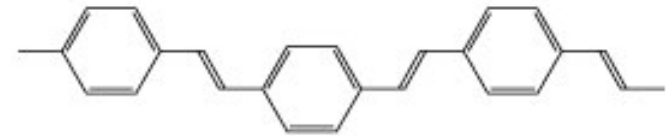
Jeśli polimer już jakoś ukształtowany zostanie rozciągnięty do nowego kształtu w wysokiej temperaturze, a następnie zostanie ochłodzony to będzie on miał ten nowy, wymuszony kształt. Po kolejnym ogrzaniu go powyżej temperatury T_g polimer wróci do swojego pierwotnego kształtu.



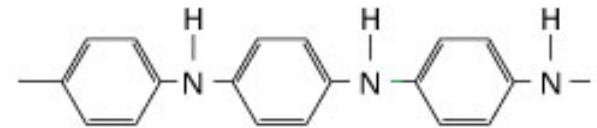
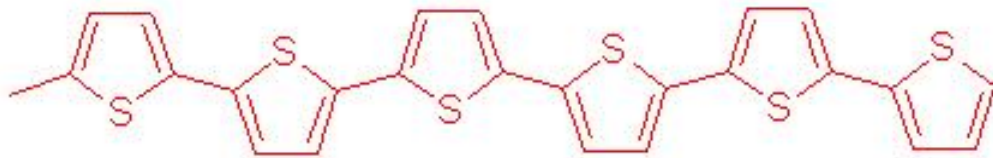
Polimery przewodzące

- Polimery o pojedynczych i podwójnych wiązaniach wzdłuż łańcucha (sp^2 -hybridised carbons). Elektrony p muszą być zdelokalizowane i rozciągać się na cały łańcuch.

PPV

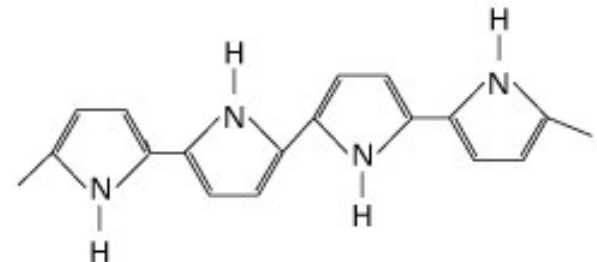


PANI



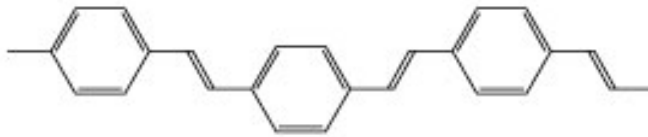
polytiofen

PPy

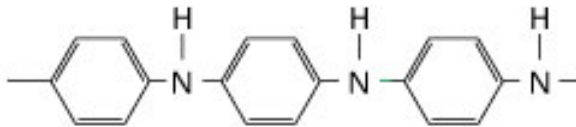


Polimery przewodzące

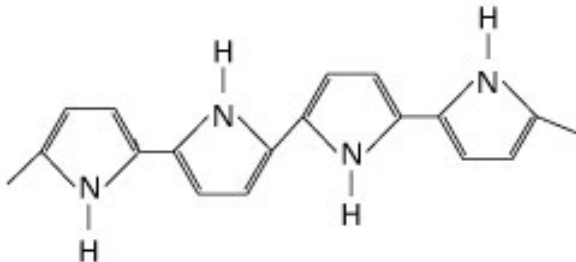
PPV



PANI



PPy



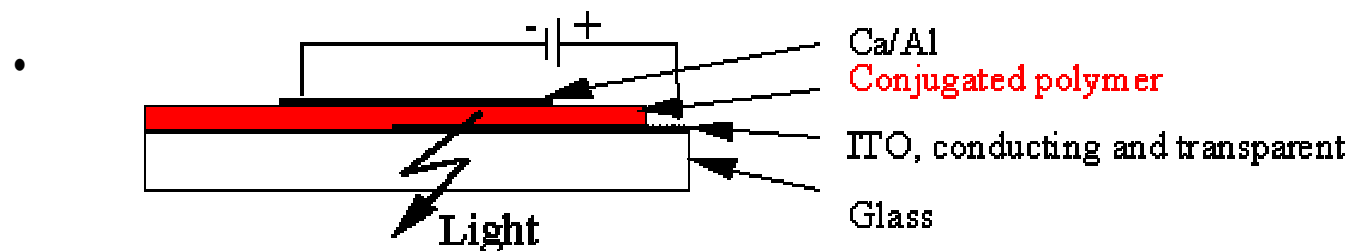
Conductivities (in S/cm)

Metals	10^5
Best conducting plastics	10^2
PPV, PANI	10^{-5}
Silicon (semiconductors)	10^{-7}
PVC, mica	10^{-16}
Teflon	10^{-22}

Polimery przewodzące

Pierwsza „**Polymer Light-Emitting Diode (PLED)**” 1990

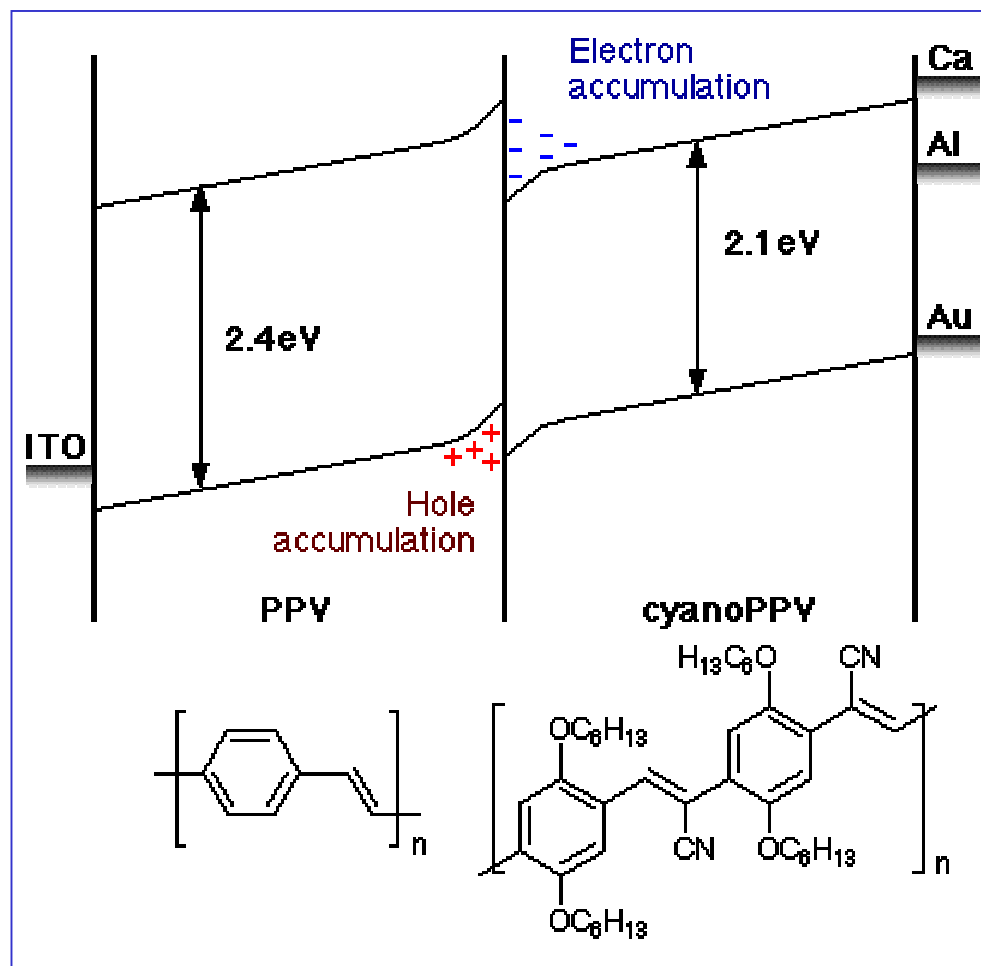
PLED składa się z niedomieszkowanego polimeru umieszczonego pomiędzy elektrodami odległymi od siebie o około 50-100 nm:



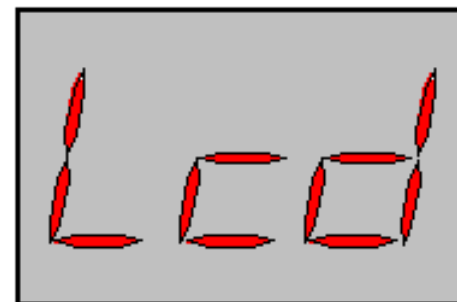
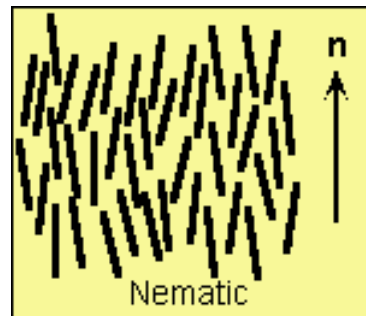
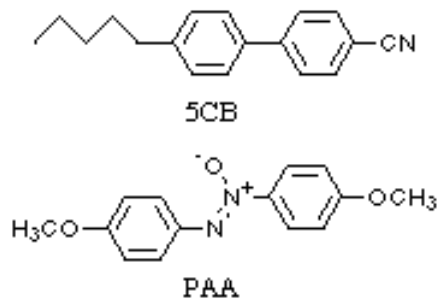
Obecnie ich efektywność wynosi 5-10%.

- Polimerowe **fotodiody i bateria słoneczne** również są już wytwarzane (pierwsza w 1993).
- Akcja laserowa może również przebiegać w polimerach (prace trwają).

Polimery przewodzące



Ciekłe kryształy



Przyszłość?

Synteza nowych monomerów (głównie aromatycznych);

Katalizatory;

Specyficzne reakcje polikondensacji;

????????????????????????????????????