

CHEMIA MAKROcząSTECZEK

(materiały pomocnicze do wykładu)

Opracował: Mirosław Gibas

Chemia makrocząsteczek – literatura zalecana.

1. S.Porejko, J.Fejgin, L.Zakrzewski, *Chemia związków wielkocząsteczkowych*, WNT, Warszawa 1973
2. M.P.Stevens, *Wprowadzenie do chemii polimerów*, PWN, Warszawa 1983
3. J.J.Pielichowski, A.A.Puszyński, *Technologia tworzyw sztucznych*, wyd.3, WNT, Warszawa 1992
4. Z.Florjańczyk, S.Penczek, (red.) *Chemia polimerów*, tom 1, *Makrocząsteczki i metody ich otrzymywania*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1995
5. Z.Florjańczyk, S.Penczek, (red.) *Chemia polimerów*, tom 2, *Podstawowe polimery syntetyczne i ich zastosowania*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1997
6. H.Galina, *Fizykochemia polimerów*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1998

PODSTAWOWE DEFINICJE

MIEDZYNARODOWA UNIA CHEMII CZYSTEJ I STOSOWANEJ

(IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry)

Polimery 1998, 43, zeszyt 9 i 10, zalecenia IUPAC z 1996r

MAKROCZĄSTECZKA (cząsteczka **polimeru**) – jest to cząsteczka o dużej względnej masie cząsteczkowej, której struktura obejmuje w zasadzie wielokrotność jednostek wywodzących się w sposób rzeczywisty lub koncepcyjny, z cząsteczek o małej względnej masie cząsteczkowej.

POLIMER – substancja złożona z makrocząsteczek

CZĄSTECZKA MONOMERU – cząsteczka, która może ulegać polimeryzacji, tym samym wnosząc **jednostki konstytucyjne** do zasadniczej struktury makrocząsteczki.

MONOMER – substancja złożona z cząsteczek monomeru.

POLIMERYZACJA – proces przemiany monomeru (lub mieszaniny monomerów) w polimer.

JEDNOSTKA KONSTYTUCYJNA – atom lub grupa atomów (z podwieszonymi atomami lub grupami atomów) obejmująca część zasadniczej struktury makrocząsteczki.

PODZIAŁ PROCESÓW POLIMERYZACJI

Staudinger (polireakcje)

- Polimeryzacja *łańcuchowa*
- Polikondensacja *stopniowa*
- Poliaddycja *stopniowa*

Flory (podział ze względu na stechiometrię)

- Polimeryzacja addycyjna (poliaddycja) *łańcuchowa lub stopniowa*
- Polimeryzacja kondensacyjna (polikondensacja) *stopniowa*

IUPAC, PTChem

- Polimeryzacja łańcuchowa *łańcuchowa*
- Polimeryzacja addycyjna (poliaddycja) *stopniowa*
- Polimeryzacja kondensacyjna (polikondensacja) *stopniowa*

POLIMERYZACJA MONOMERÓW Z WIĄZANIEM PODWÓJNYM

Inicjowanie

$I \rightarrow I^*$ (wytworzenie centrum aktywnego)

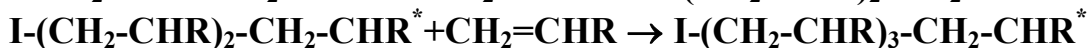
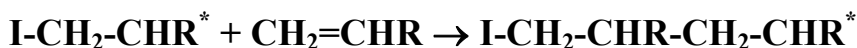
* = • polimeryzacja wolnorodnikowa (rodnikowa)

* = + polimeryzacja jonowa kationowa

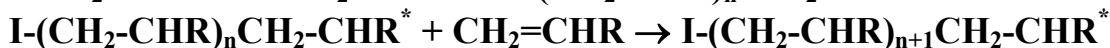
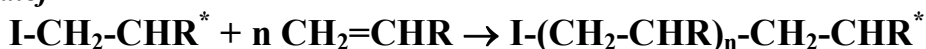
* = - polimeryzacja jonowa anionowa



Propagacja (wzrost)



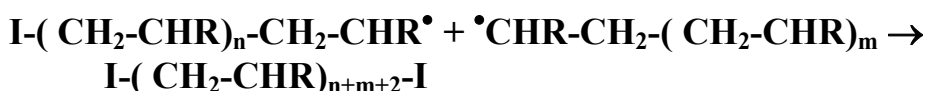
I tak dalej



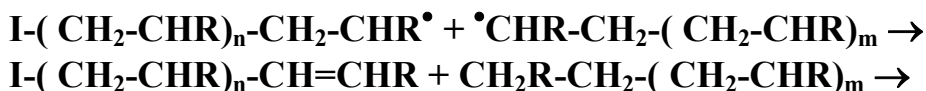
(polimeryzacja łańcuchowa)

Zakańczanie (terminacja) w polimeryzacji rodnikowej

Rekombinacja



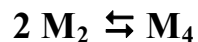
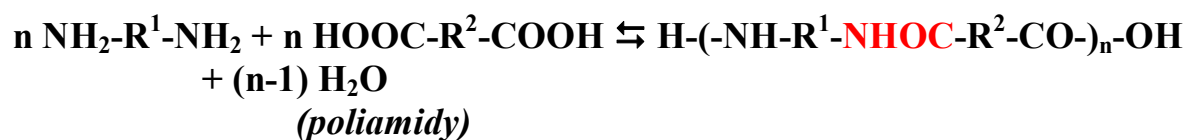
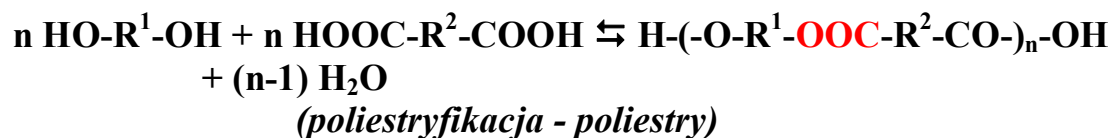
Dysproporcjonowanie



Inne reakcje

POLIMERYZACJA KONDENSACYJNA

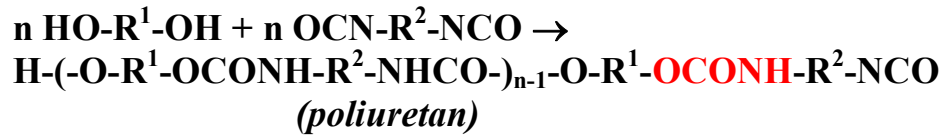
Wydziela się niskocząsteczkowy produkt uboczny, reakcja na ogół równowagowa



(polimeryzacja stopniowa)

POLIADDYCJA

*(nie wydziela się niskocząsteczkowy produkt a reakcja jest stopniowa)
(reakcja jest nierównowagowa)*



HO-R-NCO

Takiego monomeru nie ma !!!

ol + diz → oldiz

oldiz + ol → oldizol

oldiz + diz → dizoldiz

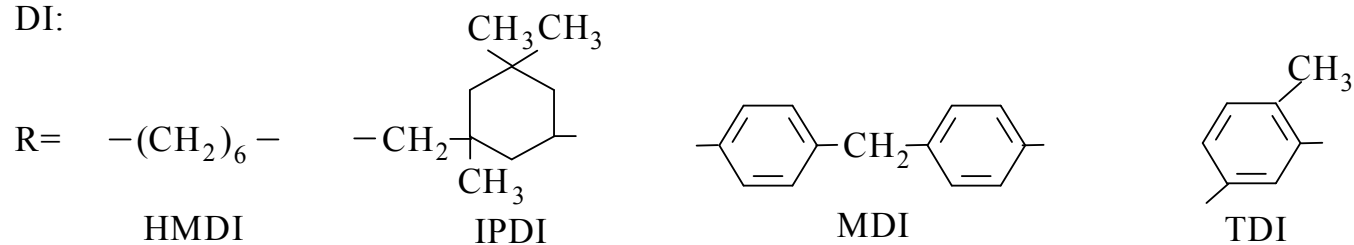
dizoldiz + oldiz → dizoldizoldiz

oldizol + diz → oldizoldiz

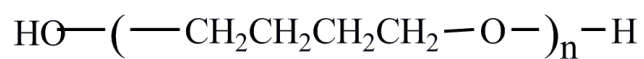
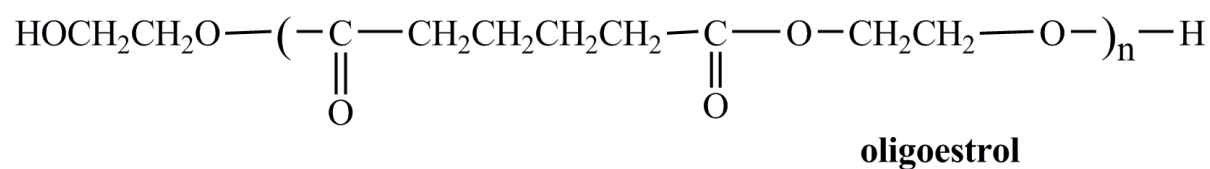
dizoldizoldiz + oldizol → dizoldizoldizoldizol

Diizocyjaniany (diz): OCN-R-NCO

DI:



Diol (ol):



oligoeterol

POLIMERYZACJA KATIONOWA

INICJATORY (**katalizatory** ?????)

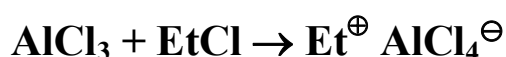
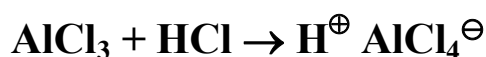
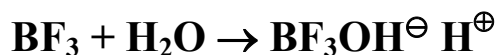
Związki (KatAn) zdolne do generowania reaktywnego względem monomeru kationu (Kat^{\oplus}) i niereaktywnego względem monomeru anionu (An^{\ominus})

- silne kwasy protonowe (Brönsteda)



- kwasy aprotyczne (Lewisa)

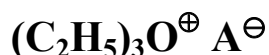
(właściwy inicjator/katalizator powstaje w obecności koinicjatora/kokatalizatora, np. ślady wody)



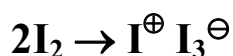
- sole karboniowe (karbeniowe)



- sole karboksoniowe, oksoniowe (oniowe)



- inne – np. jod



- promieniowanie γ (^{60}Co)

Heterogeniczny rozpad wiązania:



jonizacja

para jonowa
kontaktowa

para jonowa
rozdzielona

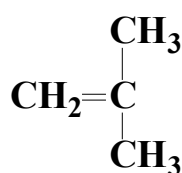
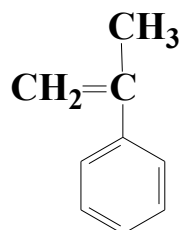
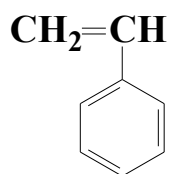
dysocjacja

wolne jony

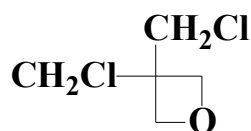
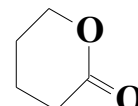
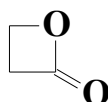
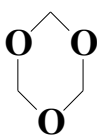
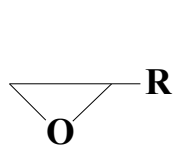
(zależnie od rozpuszczalnika)

MONOMERY

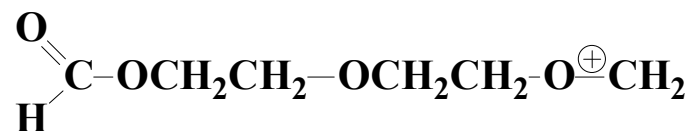
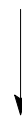
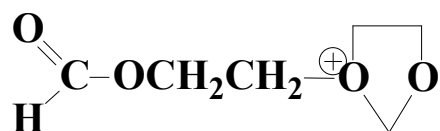
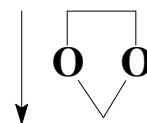
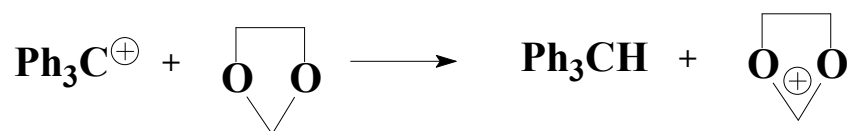
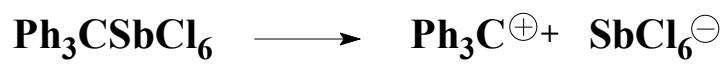
- Większość monomerów zawierających wiązanie C=C (izobutylen, styren, α -metylostyren, etery winylowo-alkilowe);



- Monomery heterocykliczne, szczególnie oksacykliczne (cykliczne etery - oksirany, oksetany, trioksan, dioksolan, tetrahydrofuran; cykliczne estry – laktony, cykliczne siarczki)



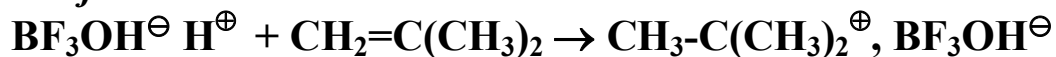
INICJOWANIE PRZEZ SOLE TRITYLIOWE



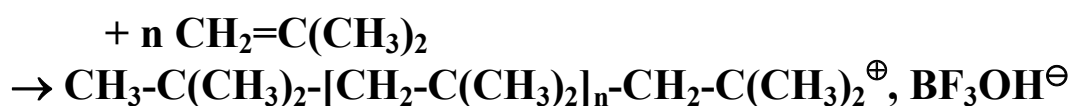
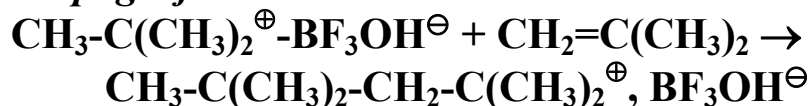
Najważniejsze:

Przemysłowa polimeryzacja izobutyleny:

Inicjowanie

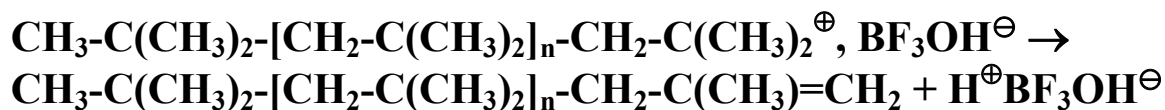


Propagacja

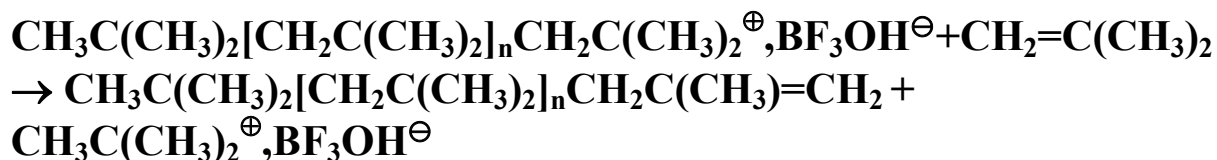


Terminacja

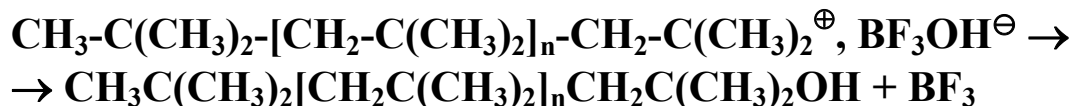
- Terminacja kinetyczna



- Przeniesienie łańcucha na monomer

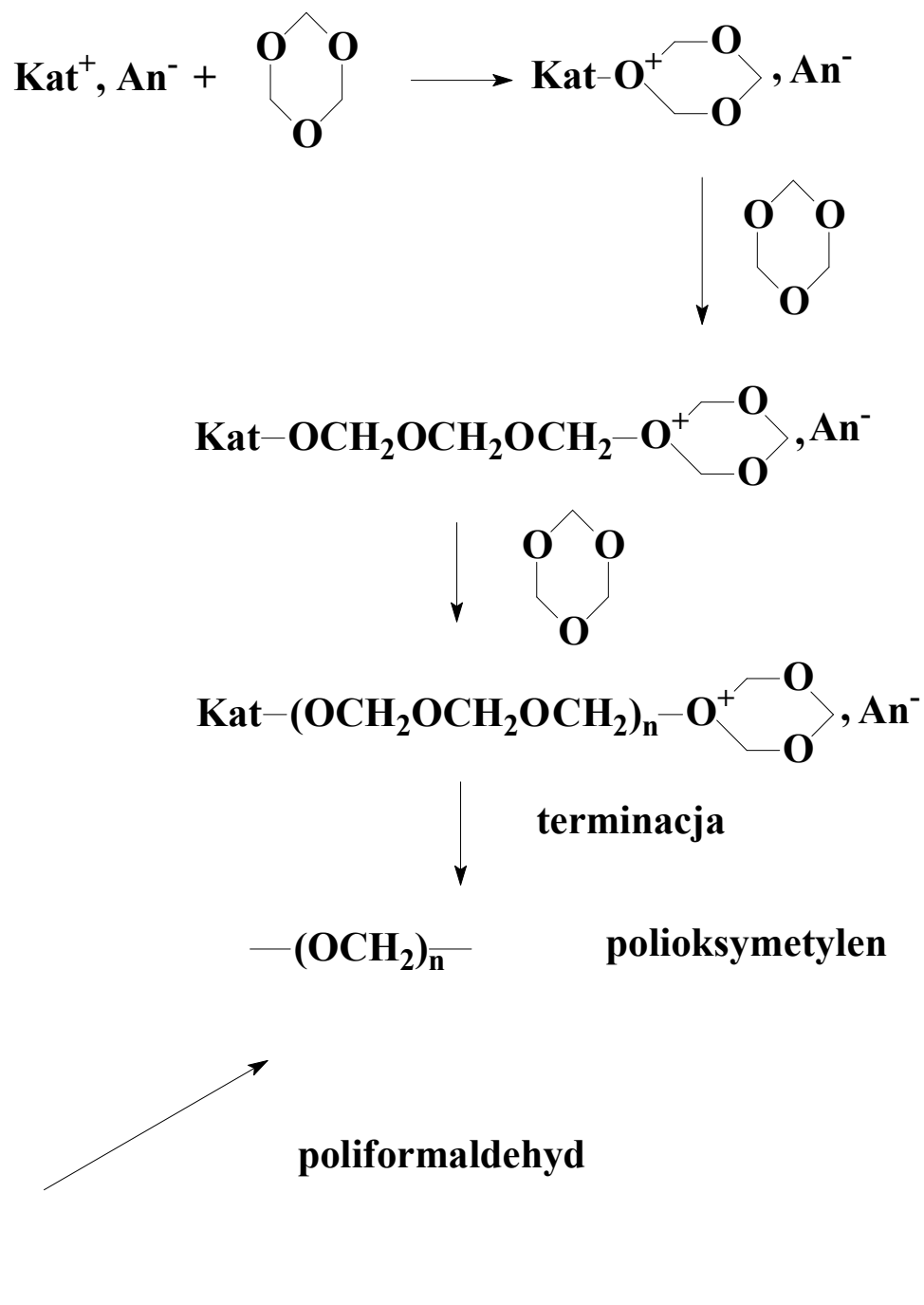


- Kombinacja (rekombinacja)

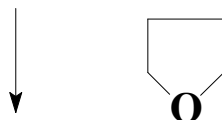
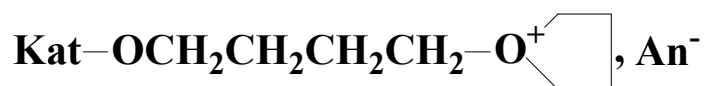
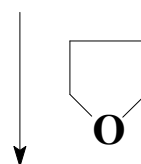


- Inne reakcje – z zanieczyszczeniami, „zabijanie” centrów aktywnych

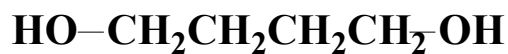
Polimeryzacja trioksanu:



Polimeryzacja tetrahydrofuranu:



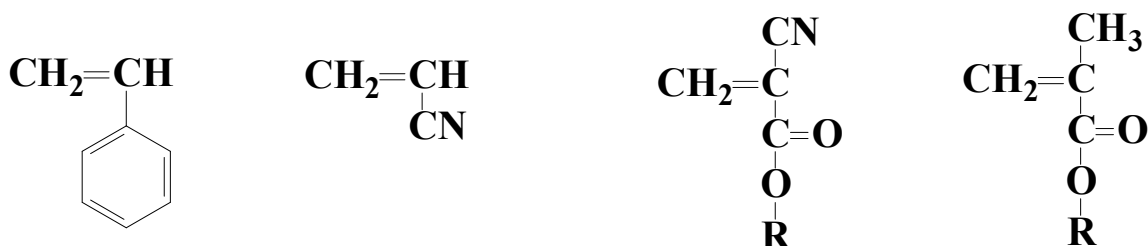
**polioksybutylen
(polieterol)**



polikondensacja butandiolu

MONOMERY

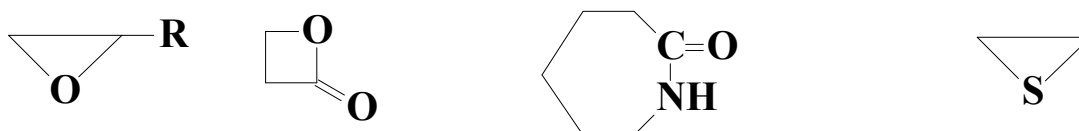
- Niektóre monomery zawierających wiązanie C=C; szczególnie z podstawnikami elektronoakceptorowymi (styren, akrylonitryl, cyjanoakrylany, akrylany i metakrylany alkilowe);



- Dieny (izopren, butadien)



- Monomery heterocykliczne, szczególnie oksacykliczne (cykliczne etery - oksirany, cykliczne estry – laktony, cykliczne amidy – laktamy, cykliczne siarczki)



Polimeryzacja wg. mechanizmu anionowego:

Inicjowanie

Addycja anionu lub elektronu do monomeru

Propagacja

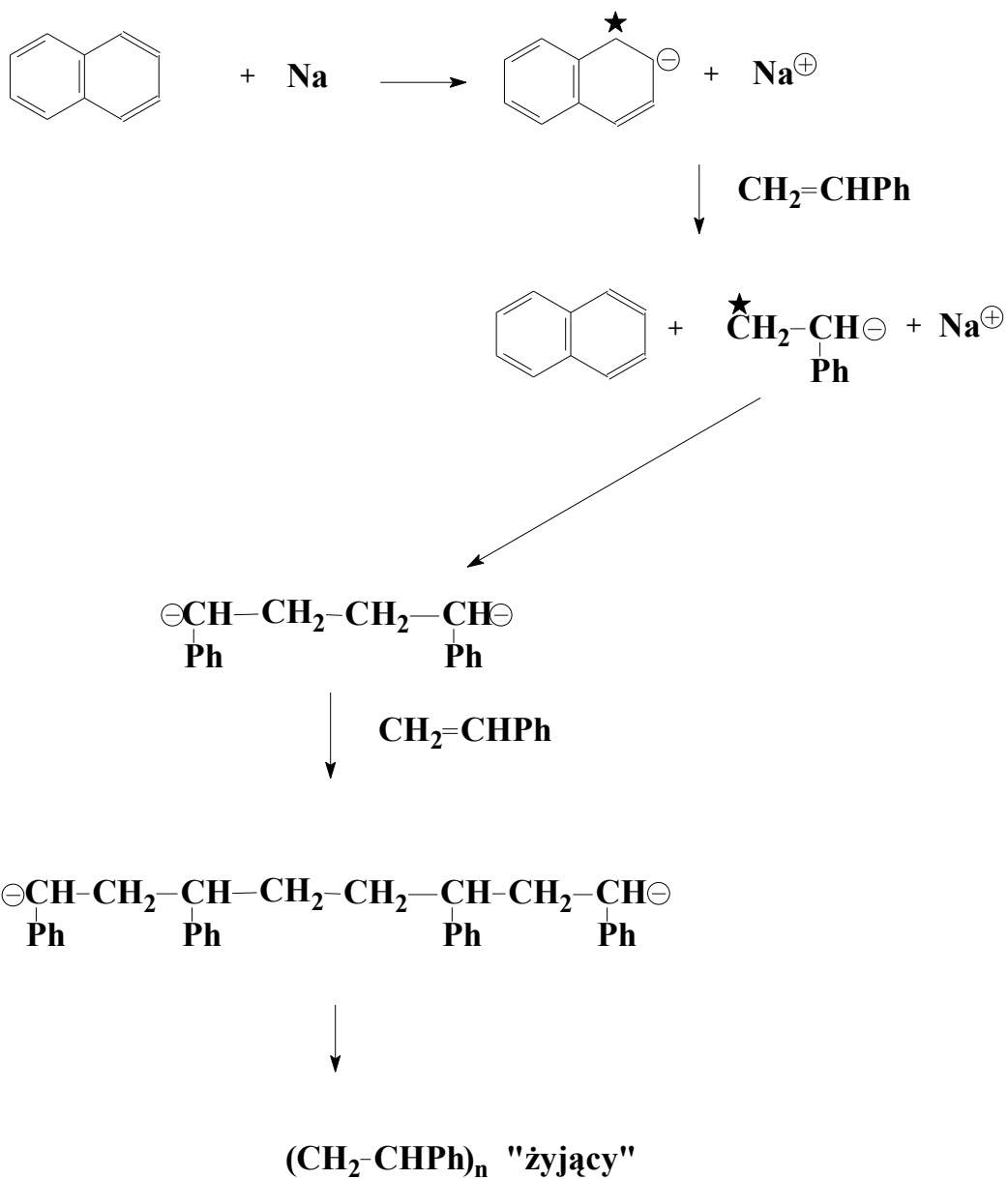
Sukcesywna „inercja” monomeru w wiązanie anion-przeciwjon

Terminacja

- Przeniesienie łańcucha na monomer
- Kombinacja (rekombinacja)
- Inne reakcje – z zanieczyszczeniami, „zabijanie” centrów aktywnych
- **NAJWAŻNIEJSZYM Z MECHANIZMÓW TERMINACJI W POLIMERYZACJI ANIONOWEJ JEST BRAK TERMINACJI – JEST TO WTEDY POLIMERYZACJA ŻYJĄCA**



Prof. Michael (Michał) Szwarc



$$\overline{DP}_n = \frac{2[M_0]}{[I_0]}$$

$$\text{MWD} \approx 1$$

POLIMERYZACJA KOORDYNACYJNA (JONOWO-KOORDYNACYJNA)

KATALIZATORY (inicjatory ?????)

Katalizatory, których centrum aktywne stanowi atom metalu w otoczeniu ligandów, z których jeden tworzy z metalem aktywne wiązanie kowalencyjne.

- Katalizatory Zieglera-Natty

**SĄ TO NA OGÓL KATALIZATORY
HETEROGENICZNE!!**

Połączenie związku metalu przejściowego grup IV-VIII (Ti, Cr, Th, Zr, V, Nb, Ta, Mo) oraz wodorku lub związku organicznego metalu grup I-III (Al., Li, Mg, Zn, Pb) układu okresowego

Klasyczny układ $\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$

- katalizatory tlenkowe

Tlenki metali grup V-VII osadzone na nośnikach (Al_2O_3 , SiO_2); najważniejszy – katalizator Philippsa: CrO_3 osadzony na nośnikach krzemianowych i glinokrzemianowych

- koordynacyjne katalizatory homogeniczne

Np. $\text{VCl}_4\text{-Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$; $\text{VOCl}_3\text{-AlEt}_2\text{Cl}$; $\text{V}(\text{Acac})_3\text{-AlEt}_2\text{Cl}$, etc.

- Katalizatory metalocenowe (homogeniczne; przyszłościowo również heterogeniczne)

MONOMERY

Etylen, α -olefiny (propylen), aryloolefiny (styren), dieny (izopren, butadien), podstawione oksirany i tiirany, laktony, etc.

MECHANIZM POLIMERYZACJI

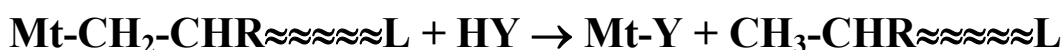
Inicjowanie (?????) i propagacja

Monomer tworzy kompleks z katalizatorem – koordynacja z wakantowym orbitalem atomu metalu poprzez wiązanie π (monomery nienasycone) lub parę elektronową (monomery heterocykliczne), po czym następuje „insercja” monomeru pomiędzy atom metalu i ligand:

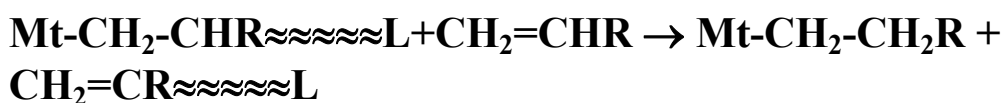


Terminacja

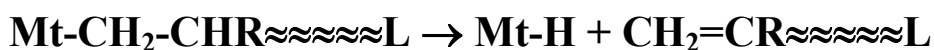
- reakcje ze związkami z aktywnym wodorem



- przeniesienie na monomer



- wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie wodorkowe



- bardzo wiele innych reakcji

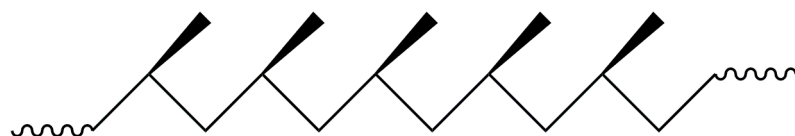
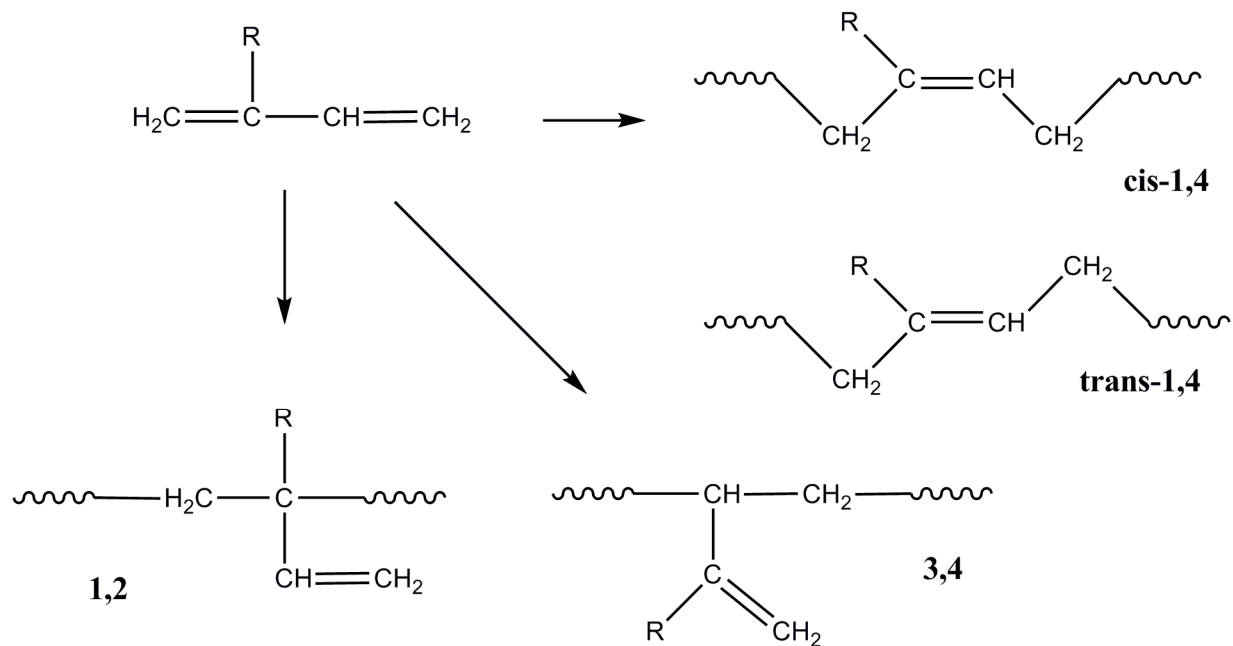
Polimeryzacja koordynacyjna jest na ogół stereospecyficzna – prowadzi do powstawania polimerów stereoregularnych. Wynika to z określonego orientowania się przestrzennego cząsteczki monomeru w momencie insercji w rosnący łańcuch.

GLÓWNE ZASTOSOWANIA PRZEMYSŁOWE

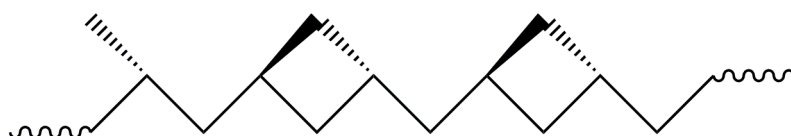
- liniowy polietylen (HDPE, LLDPE);
- izoaktyczny i syndiotaktyczny polipropylen;
- syndiotaktyczny polistyren;
- cis-1,4 poliizopren i polibutadien;
- kopolimery o określonej strukturze i polimery stereoblokowe.

Mikrostruktura łańcucha polimerowego

R = CH₃ izopren
R = H butadien



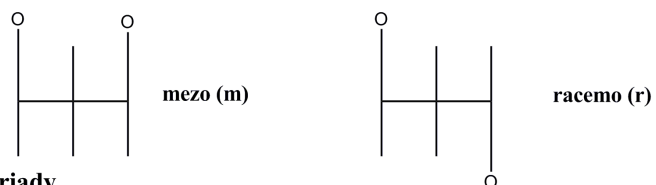
łańcuch izotaktyczny



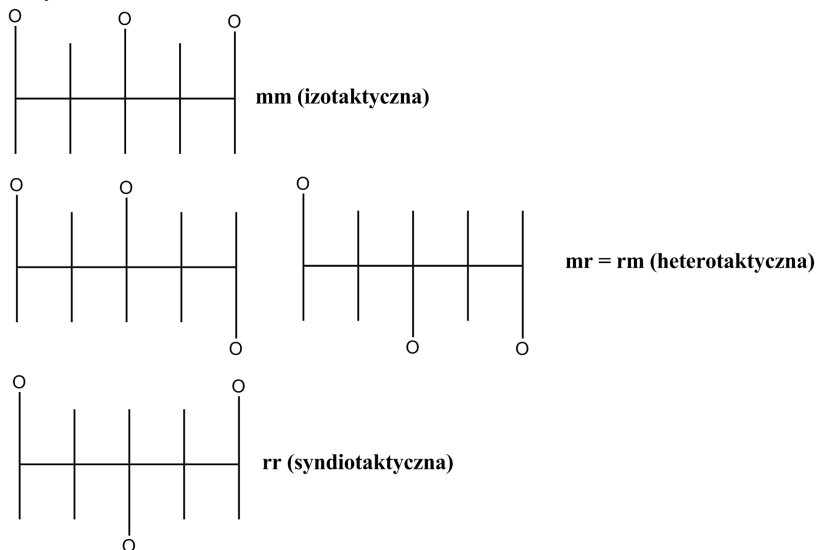
łańcuch syndiotaktyczny

SEKWENCJE KONFIGURACYJNE WIDOCZNE W WIDMACH NMR POLIMERÓW TYPU $-(\text{-CH}_2\text{CHR-})_n-$

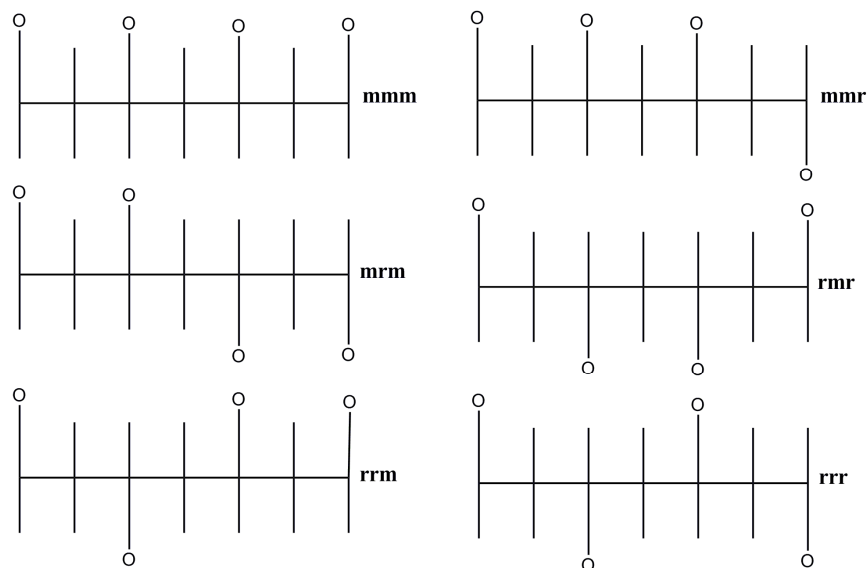
Diady



Triady

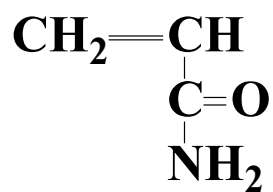


Tetrydy



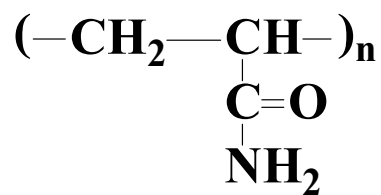
INNE POLIMERYZACJE

akrylamid

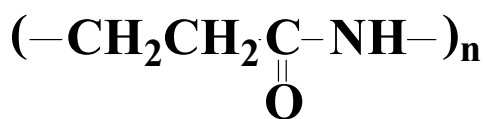


polim. rodnikowa
→

poliakrylamid

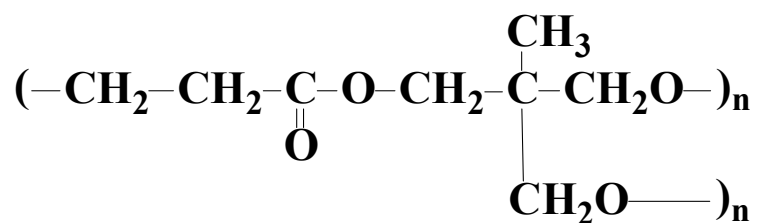
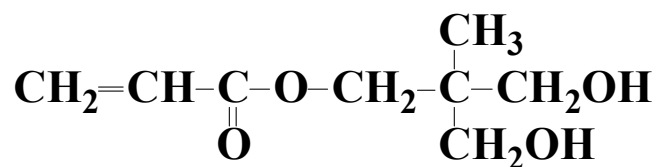


anionowa polimeryzacja
"z przeniesieniem protonu"



poli-β-alanina

**Synteza polimerów "hiperrozgałęzionych" z dihydroksyakrylanów
poprzez polimeryzację z przeniesieniem protonu**



MASA CZĄSTECZKOWA POLIMERÓW (CIĘŻAR CZĄSTECZKOWY)

Średnia liczbowa masa cząsteczkowa

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{N} = \sum n_i M_i$$

Średnia wagowo masa cząsteczkowa

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum m_i M_i}{m} = \sum w_i M_i$$

Z-średnia masa cząsteczkowa

$$\overline{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} = \frac{\sum m_i M_i^2}{\sum m_i M_i}$$

(Z + 1)-średnia masa cząsteczkowa

$$\overline{M}_{z+1} = \frac{\sum N_i M_i^4}{\sum N_i M_i^3} = \frac{\sum m_i M_i^3}{\sum m_i M_i^2}$$

Rozkład mas cząsteczkowych (stopień polidispersyjności)

$$MWD = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

(rozkład „normalny” – MWD = 2)

ZADANIA OBLICZENIOWE

Zad.1.

1 mol substancji o masie cząsteczkowej $M = 1000$
zmieszano z 1 molem substancji o masie cząsteczkowej $M = 2000$.

$$M_n = \frac{1}{2} \cdot 1000 + \frac{1}{2} \cdot 2000 = 1500$$

$$M_w = \frac{1}{3} \cdot 1000 + \frac{2}{3} \cdot 2000 = 1667$$

Zad.2.

Równe

masy

liczby cząsteczek

o masach cząsteczkowych
10.000 i 100.000
dają po zmieszaniu

$$M_n = 18.200$$

$$M_w = 55.000$$

$$M_n = 55.000$$

$$M_w = 92.000$$

Zad.3.

100 g poliestru A ($M_n=5000$, $M_w=10000$) wymieszano z 100 g poliestru B ($M_n=20000$, $M_w=40000$).

Otrzymano 200 g poliestru (A+B; $M_n=8000$, $M_w=25000$).

Po kilkugodzinnym ogrzewaniu (200°C) $M_n=8000$, $M_w=16000$.
Jest to skutek wymiany estrowej.

KOPOLIMERY I KOPOLIMERYZACJA

Homopolimeryzacja – polimeryzacja, w której powstaje homopolimer

Kopolimeryzacja – polimeryzacja, w której powstaje kopolimer

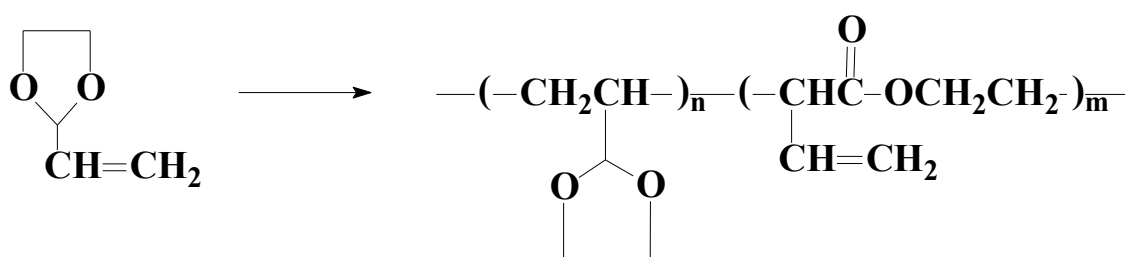
Kopolimer – polimer otrzymany z więcej, niż jednego rodzaju monomeru

bipolimer, terpolimer, kwaterpolimer, etc.

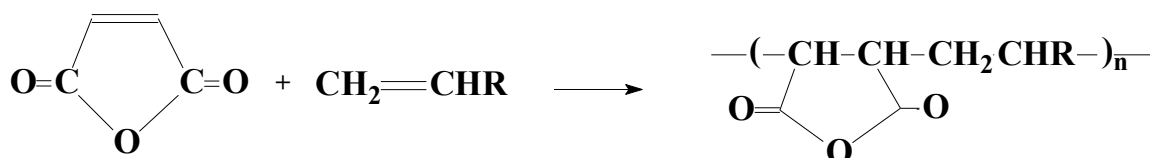
KOPOLIMERY (dla monomerów A i B)

- nieokreślone	poli(A-ko-B)
- bezładne (przypadkowe)	poli(A-ran-B)
- statystyczne	poli(A-stat-B)
- przemienne	poli(A-alt-B)
- blokowe	poli(A-blok-B)
- szczepione	poli(A-graft-B)

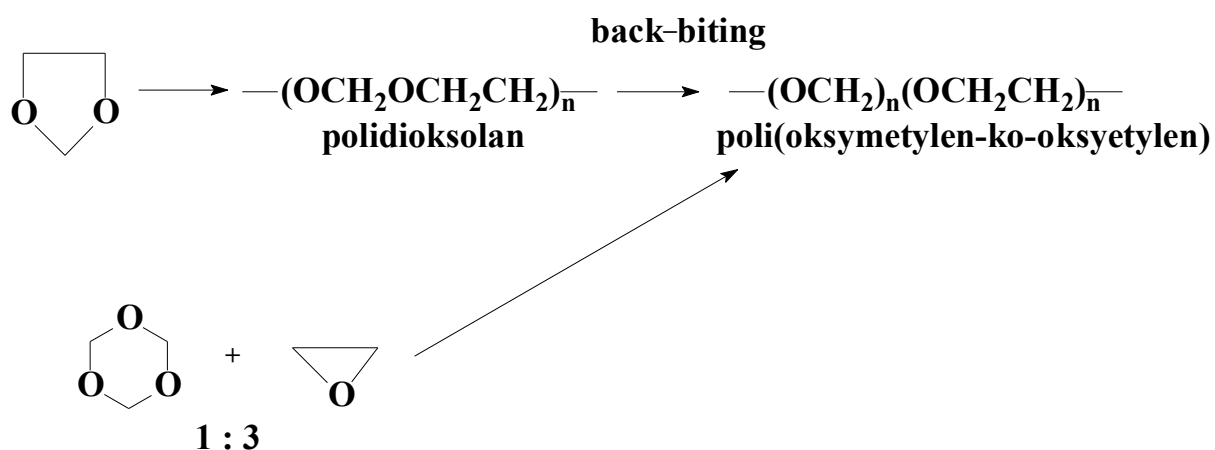
Pseudokopolimer



Czy kopolimer naprzemienny jest kopolimerem, czy homopolimerem monomeru „domniemanego”???



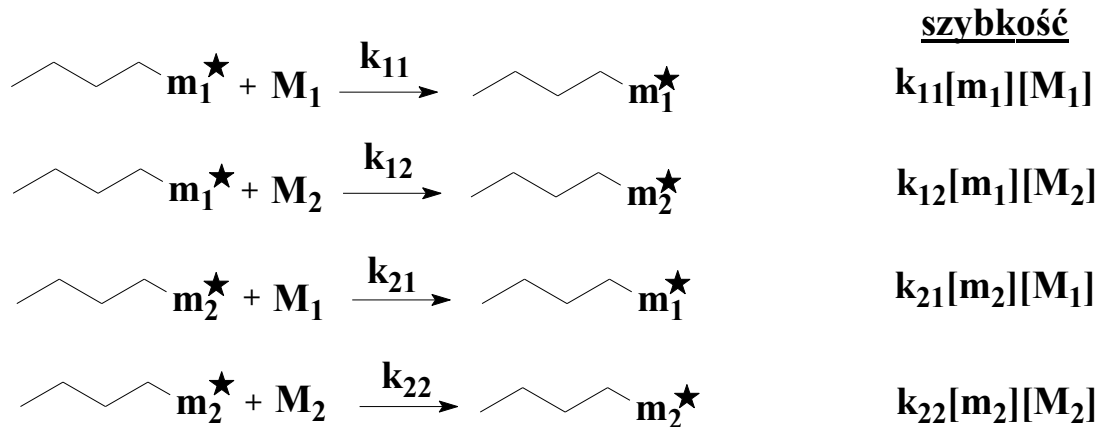
A jak to zaklasyfikować?



CZY POLIKONDENSACJA DIKWASU Z DIOLEM LUB DIAMINĄ JEST PROCESEM KOPOLIMERYZACJI??????????

RÓWNANIE KOPOLIMERYZACJI MAYO-LEWISA

Dla pary komonomerów M_1, M_2 :



Współczynniki reaktywności monomerów w kopolimeryzacji:

$$r_1 = k_{11}/k_{12} \qquad r_2 = k_{22}/k_{21}$$

Sens:

$r < 1$ rosnący łańcuch preferuje przyłączenie komonomeru

$r > 1$ rosnący łańcuch preferuje przyłączenie „własnego” monomeru

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \otimes \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}$$

Jeżeli:

$r_1 = r_2 = 0$	kopolimer przemienny
$r_1 \gg 1, r_2 \gg 1$	mieszanina homopolimerów
$r_1 \cdot r_2 = 1$	kopolimer idealnie statystyczny
$r_1 = r_2 = 1$	kopolimer azeotropowy

na ogół $0 < r_1 \cdot r_2 < 1$

M₁	M₂	r₁	r₂
Styren	Butadien	0,78	1,39
Styren	Metakrylan metylu	0,52	0,46
Styren	Octan winylu	55	0,01
Akrylonitryl	Chlorek winylu	3,3	0,4
Octan winylu	Metakrylan metylu	0,03	20
Octan winylu	Chlorek winylu	0,23	1,68
Styren	Bezwodnik maleinowy	0,05	0,0

STRUKTURA KOPOLIMERU A WŁAŚCIWOŚCI

- **BLOKOWY:** jak mieszanina homopolimerów
- **NAPRZEMIENNY:** inny niż homopolimery lub ich mieszanina
- **STATYSTYCZNY:** pośrednie między homopolimerami; zależnie od rozkładu jednostek w łańcuchu

SCHEMAT Q-e ALFREY'A-PRICE'A

Dla C=C:

- Q – miara reaktywności monomeru (stabilizacji rezonansowej wiązania podwójnego)

- e – miara polaryzacji cząsteczki monomeru; wprost proporcjonalna do stałej σ w równaniu Hammetta

Dla wartości e:

-1,0
1,7

polim. kationowa
rodnikowa
anionowa

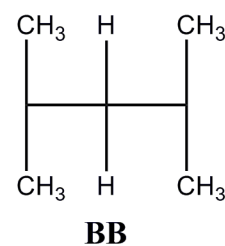
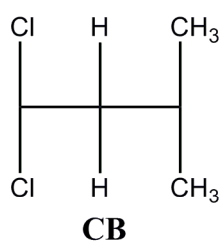
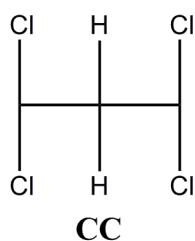
Monomer	Q	e
α -metylostyren	0,50 – 0,70	-0,8 - -0,2
Izobutylen	0,2	-1,1
Styren	1,0	-0,8 ???
Butadien	1,33	-0,8
Octan winylu	0,01 – 0,47	-0,5 - -0,1
Chlorek winylu	0,024 – 0,074	0,2 – 0,4
Metakrylan metylu	0,74	0,4
Akrylonitryl	0,37 – 0,9	0,9 – 1,6
Eter etylowo-winyłowy	0,015	-1,6

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp\{-[e_1(e_1 - e_2)]\}$$

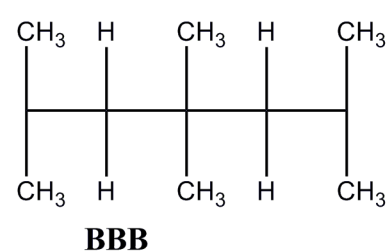
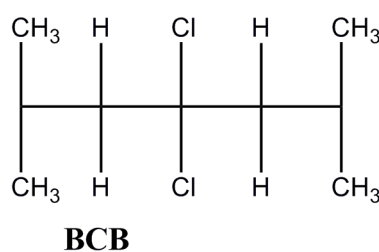
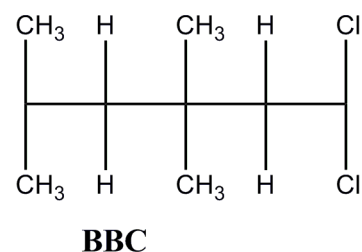
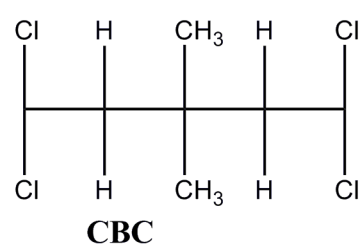
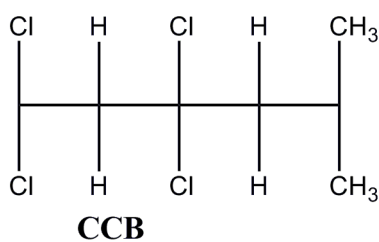
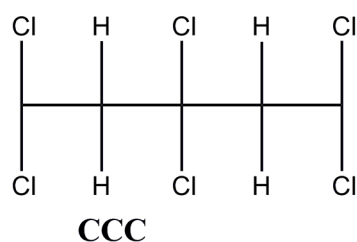
$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp\{-[e_2(e_2 - e_1)]\}$$

SEKWENCJE KOPOLIMERYCZNE (KOMPOZYCYJNE) WIDOCZNE W WIDMACH NMR KOPOLIMERÓW STATYSTYCZNYCH NA PRZYKŁADZIE KOPOLIMERU CHLORKU WINYLIDENU Z IZOBUTYLENEM

Diady



Triady



Tetrydy

CCCC
CCCB
BCCB

CCBC
CCBB
BCBC
BCBB

CBBC
CBBB
BBBB

Pentady, heksady, etc..

COPOLYMER STATISTICS

Non-Markovian statistics:

$$[A] + [B] = 1; \quad [AA] + [AB=BA] + [BB] = 1; \dots$$

$$[AA] = [A]^2; \quad [AAA] = [A]^3; \dots$$

$$[A] = [AA] + \frac{1}{2}[AB]$$

$$[B] = [BB] + \frac{1}{2}[BA]$$

$$[AA] = [AAA] + \frac{1}{2}[AAB]$$

$$[BB] = [BBB] + \frac{1}{2}[BBA]$$

Average sequence length:

$$\boxed{\begin{aligned} \langle A \rangle &= \frac{2[A]}{[AB]} \\ \langle B \rangle &= \frac{2[B]}{[BA]} \end{aligned}}$$

Block: $\langle A \rangle = \infty$

Random: $\langle A \rangle = 2$

Alternating: $\langle A \rangle = 1$

L.Merle, Y.Merle, Macromolecules, 15, 360 (1982)

“Alternating character parameter” (a measure of deviation of random statistics):

$$\boxed{\Theta = \frac{[AB = BA]}{2[A][B]}}$$

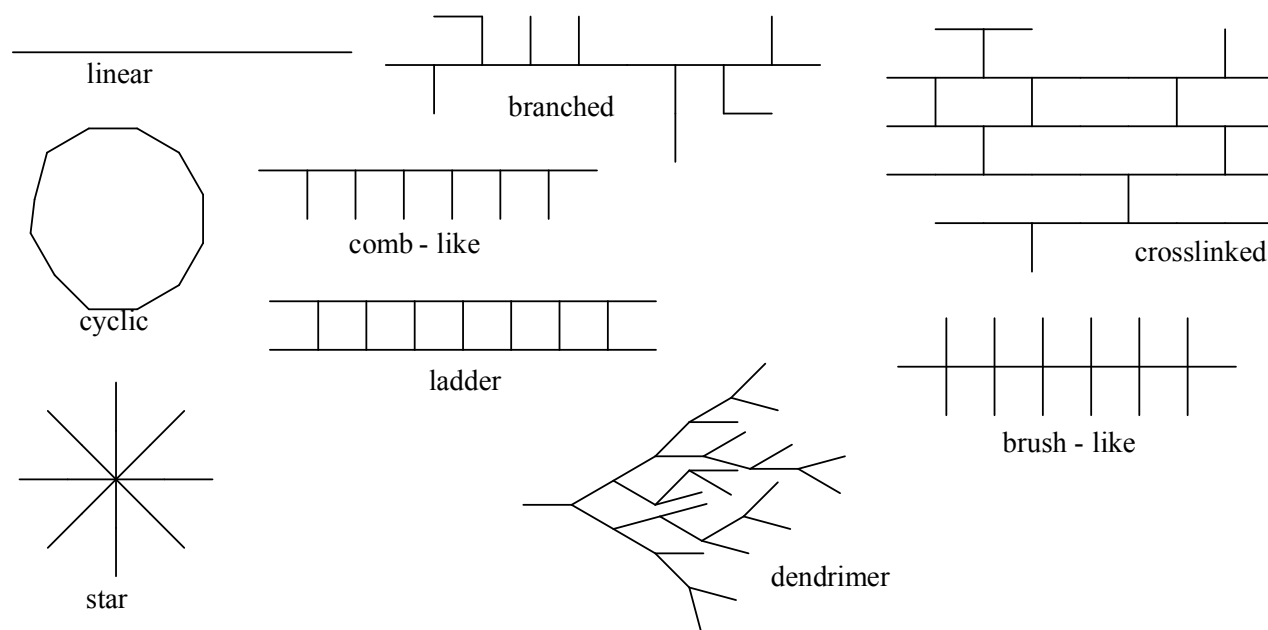
Diblock: $\Theta = 0$

Random: $\Theta = 1$

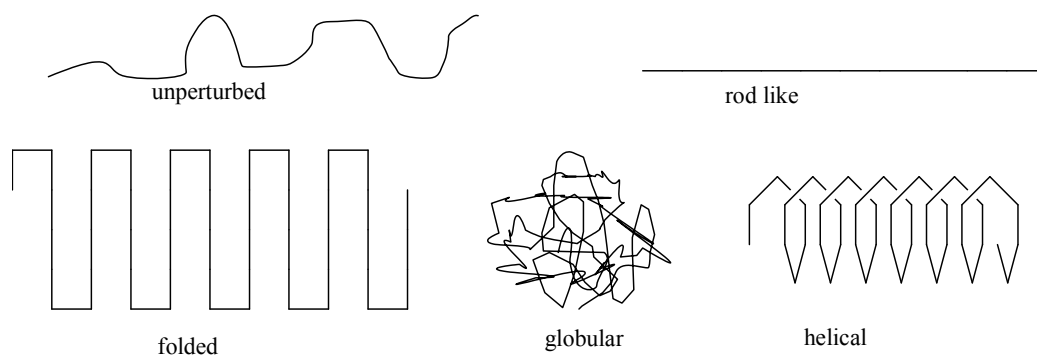
Alternating: $\Theta = 2$

K.Ito, Y.Yamashita, J.Polym.Sci., A, 3, 2165 (1965)

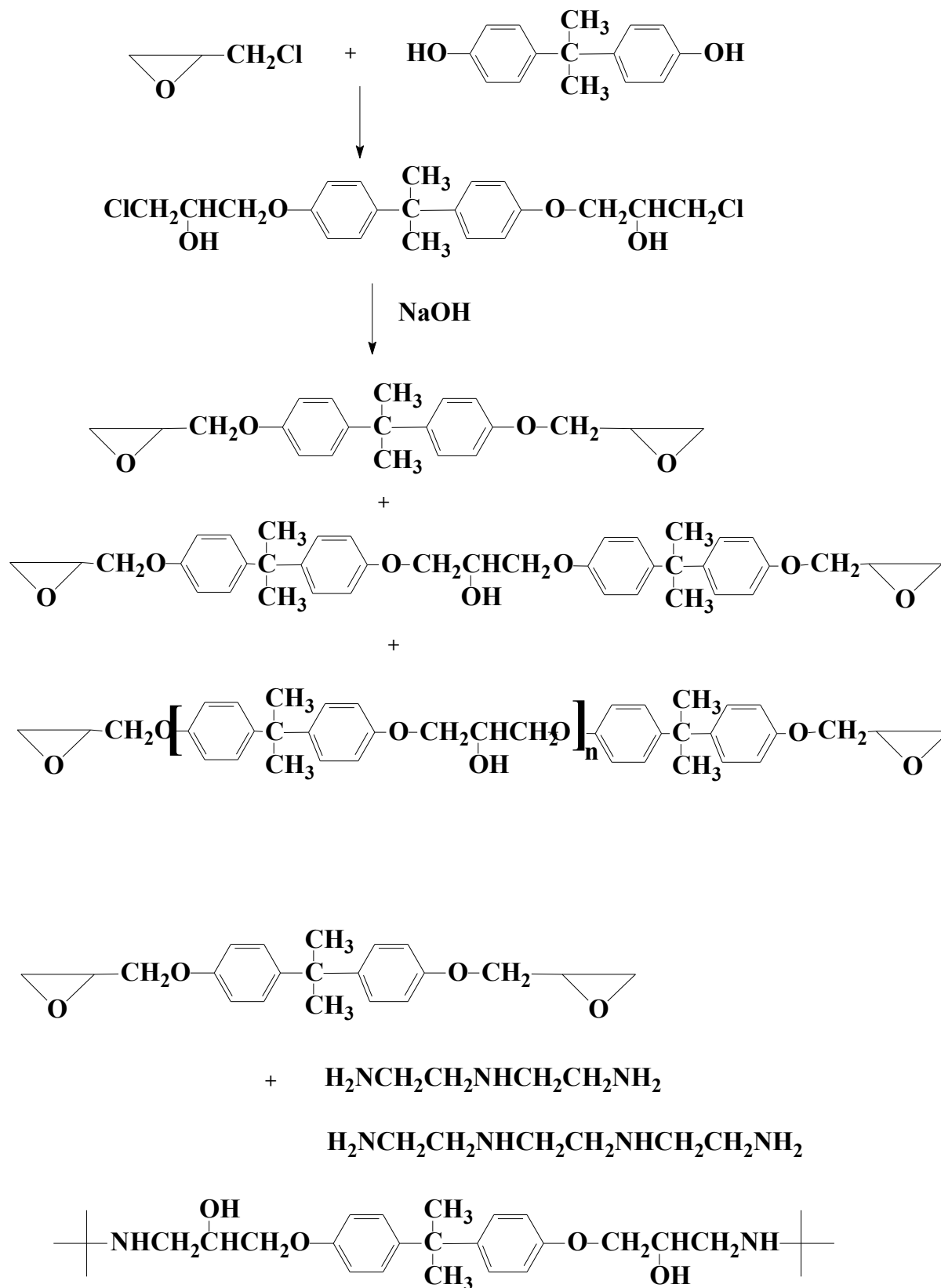
KSZTAŁT MAKROZĄSTECZEK



Makrokonformacja makrocząsteczek liniowych



ŻYWICE EPOKSYDOWE



NIENASYCONE ŻYWICE POLIESTROWE

