
CHEMIA POLIMERÓW

Wykład

RYS HISTORYCZNY

1839 rok – izolacja styrenu – niemiecki aptekarz Simon, polimeryzacja styrenu

1860 rok – synteza poli(glikolu etylenowego) i poli(bursztynianu etylenu)

**Materiały zbudowane są z
małych cząsteczek
połączonych ze sobą
magicznymi siłami**



RYS HISTORYCZNY

Azotan celulozy – nitroceluloza pochodna polimeru naturalnego celulozy

1862 rok – wystawa w Londynie, **Alexander Parsek**, przedstawienie przedmiotów codziennego użytku z nie znanego dotychczas materiału (**parkesina** - azotancelulozy, kamfora i alkohol); produkcja w 1866 roku w londyńskiej firmie Parkesine.



John Wesley Hyatt (1837-1920),
Celluloid Corporation Records,
1892-1935

1869 rok - **John Wesley Hyatt** - patent na celuloid (celuloid + kamfora) – w odpowiedzi na poszukiwanie najlepszego materiału do produkcji kul bilardowych

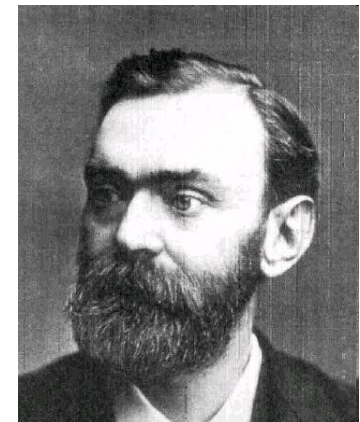


<https://www.pond5.com/stock-footage/item/83042025-1944-john-wesley-hyatt-invented-plastics-1869-substitute-ivo>

Celuloid - pierwszy termoplastyczny materiał syntetyczny

1884 rok - Hilare de Chardonnet - pierwsze włókno syntetyczne (azotan celulozy) - „Chardonnet silk” – jedwab koloidionowy

Azotan celulozy jest składnikiem materiału wybuchowego opracowanego przez **Alfreda Nobla** (kamfora, nitrogliceryna oraz „collodion” – azotan celulozy).



Alfred Nobel

RYS HISTORYCZNY

1893 rok - octan celulozy - jedwab wiskozowy - Charles F. Cross i Edward J. Bevan

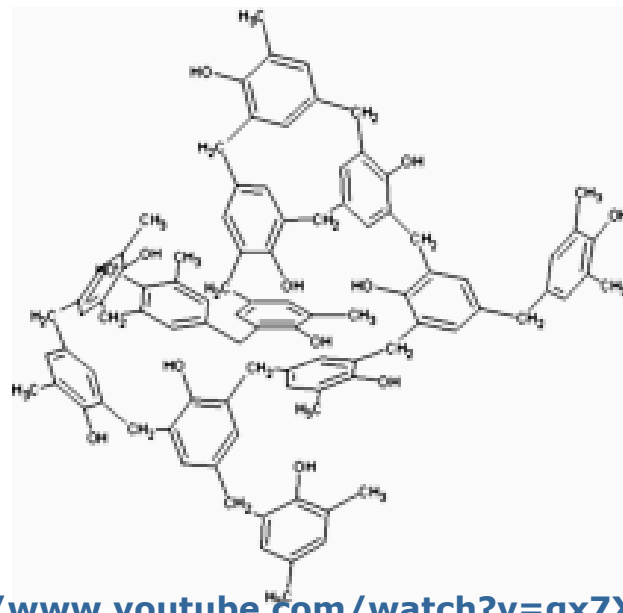
1872 rok - żywice fenolowo-formaldehydowe (A. Baeyer)



Leo Backeland

Pierwszy polimer w pełni syntetyczny

Rok 1909 – produkcja przemysłowa żywicy fenolowo-formaldehydowej - bakelit

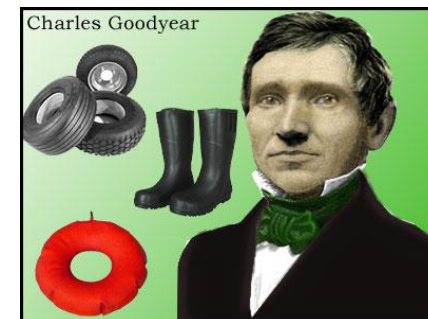


<https://www.youtube.com/watch?v=gx7XEeIAv78>

<https://www.youtube.com/watch?v=umM21vFic7Y>

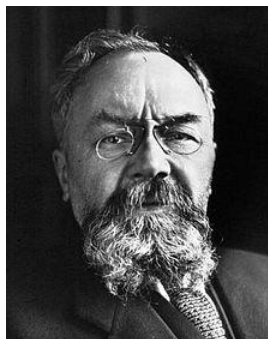
Lata 1830 - Charles Goodyear, eksperymenty z kauczukiem i siarką - wulkanizacja siarką kauczuku

1843 r. - pierwszy patent Goodyear'a



1888 r. - John Dunlop - zastosowanie gumy w oponach rowerowych

1898 r. - André Michelin wykorzystanie gumy do produkcji opon samochodowych



1911 r. - prototyp współczesnych opon samochodowych zbudowanych z dętki i właściwej opony

1954 r. - opony bezdętkowe

RYS HISTORYCZNY

Herman Staudinger (nagroda Nobla, 1953r)

ok. 1920 roku definicja makrocząsteczki,
badania z zakresu polimerów,
wiskozymetryczne oznaczanie mas
cząsteczkowych



Herman Staudinger's 1953 Nobel Prize Banquet Speech:

"The technically important questions of macromolecular chemistry, the issues of fiber and plastic production, are now handled in the whole world on the most intense. In scientific terms the macromolecular chemistry have also opened new vistas in biology. The more we get into these questions, the more wonderful appears to us the living by the diversity of its macromolecular architecture. May be through this research work done in terms of Alfred Nobel, who had hoped to contribute through the promotion of science for the benefit of mankind."

<https://www.youtube.com/watch?v=GZuyo5TDQGc>

RYS HISTORYCZNY

Po 1928 r. – dowód na istnienie wielkich makrocząsteczek, stanowiących „budulec” polimerów - chemicy Kurt Meyer i Herman Francis Mark - zbadanie budowy polimerów krystalicznych metodami rentgenograficznymi.

Dyfrakcja promieni X na makrocząsteczkach w stanie stałym (krystalicznym) pozwoliła na ustalenie rozkładu gęstości elektronów.

Paul John Flory -nagroda Nobla 1974r

badania nad chemią fizyczną polimerów,
zachowanie się polimerów w roztworach,
odkrycie podstaw kinetycznych
polikondensacji i poliaddycji



RYS HISTORYCZNY

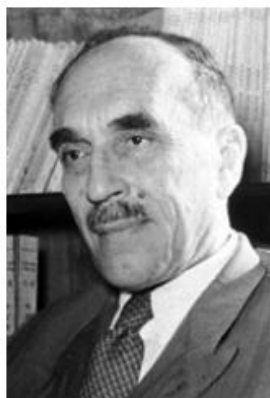


Max Ernst August Bodenstein
1920 r. odkrycie reakcji łańcuchowych

Sir Cyril Hinshelwood i Nikołaj N. Siemionow wspólna Nagroda Nobla w 1956 r. za badania nad teorią procesów łańcuchowych



Sir Cyril Hinshelwood



Nikołaj N. Siemionow

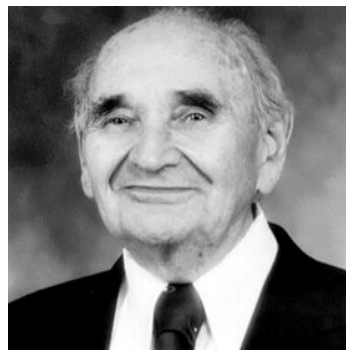
Rok 1950 katalizatory Zieglera-Natta



Karl Ziegler i Giulio Natta
(nagroda Nobla 1963r)

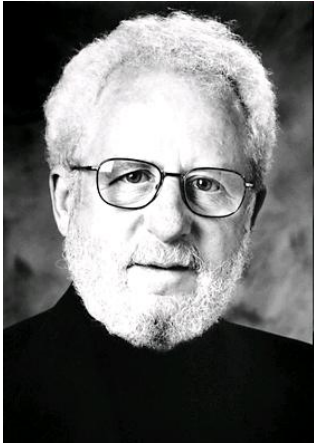
polimery mają kontrolowaną
stereochemię, zastosowanie związków
metaloorganicznych w polimeryzacji

1956 r. - Michael (Michał) Szwarc - odkrycie polimeryzacji żyjącej –
polimeryzacja anionowa



RYS HISTORYCZNY

Alan Jay Heeger, Hideki Shirakawa, Alan G. MacDiarmid
(nagroda Nobla 2000r) badania nad polimerami półprzewodzącymi



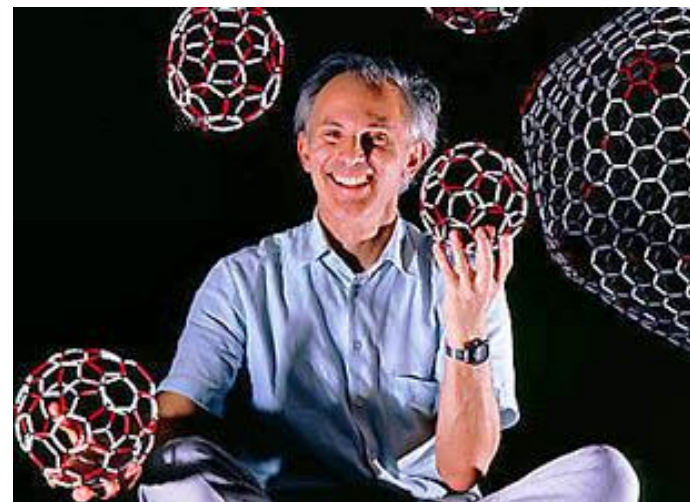
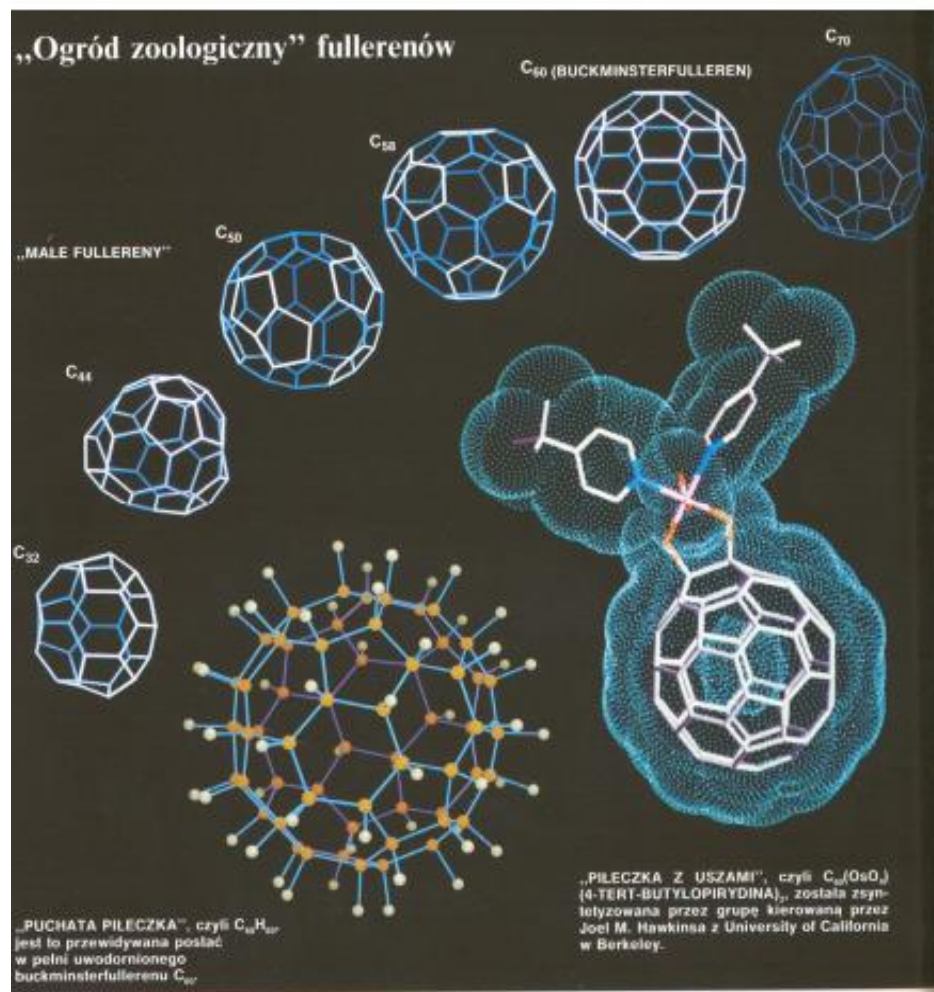
Odkrycie „żyjącej” polimeryzacji rodnikowej



Krzysztof Matyjaszewski

RYS HISTORYCZNY

1985 r. odkrycie fulerenu – przestrzennej makrocząsteczki C_{60}



Sir Harry W. Kroto:
Nagroda Nobla 1996.

<https://www.youtube.com/watch?v=2ajChJOZk88>

RYS HISTORYCZNY

- 1909 - żywice fenolowo-formaldyhdowe
 - 1918 - żywice mocznikowo-formaldehdowe, octan celulozy
 - 1919 - kazeina
 - 1926 - żywice alkidowe
 - 1927 - poli(chlorek winylu)
 - 1930 - poli(styren-*stat*-butadien)
 - 1936 - poli(metakrylan metylu)
 - 1936 - poliamidy (nylon, poliamid 6.6) - 1940 światowa premiera pończoch firmy DuPont
 - 1936 - polichloropren
 - 1938 - polistyren
 - 1939 - wysokociśnieniowy polietylen (Wielka Brytania)
 - 1940 - epoksydy
 - 1940 - opony z syntetycznego kauczuku
 - 1941 - poliamid 6
 - 1943 - PTFE, silikon
-

RYS HISTORYCZNY

- 1946 - poliformaldehyd (USA)
 - 1947 - żywice epoksydowe (Szwajcaria)
 - 1950 - poliwęglany, spieniony polistyren
 - 1954 - poli(tereftalan etylenu) i poliuretany
 - 1956 - niskociśnieniowy PE (RFN)
 - 1957 - polipropylen (Włochy)
 - 1960 - poli(p-fenylenotereftalimid)
 - 1965 - polisulfony
 - 1970 - termoplastyczne poliestry
 - 1971 - pierwsze tworzywo biodegradowalne
 - 1974 - aromatyczne poliamidy
 - 1982 - polieteroimid
 - 1987 - poli(uretano-amidy)
 - 1990 - katalizatory metalocenowe do produkcji UHMWPE i taktycznych polimerów: PP i PS
-

RYS HISTORYCZNY

Nowe odkrycia:

- polimery posiadają doskonałe właściwości antyoksydacyjne
- plastyki mogą zastępować metale (engineering plastics)
- polimery aromatyczne tworzą bardzo trwałe włókna
- niepalne polimery
- degradowane i biodegradowalne polimery
- polimery stosowane w medycynie
- polimery tworzywa użytkowe
- polimery przewodzące
- polimery - katalizatory i nośniki do syntezy na fazie stałej
Bruce Merrifield (nagroda Nobla 1984)

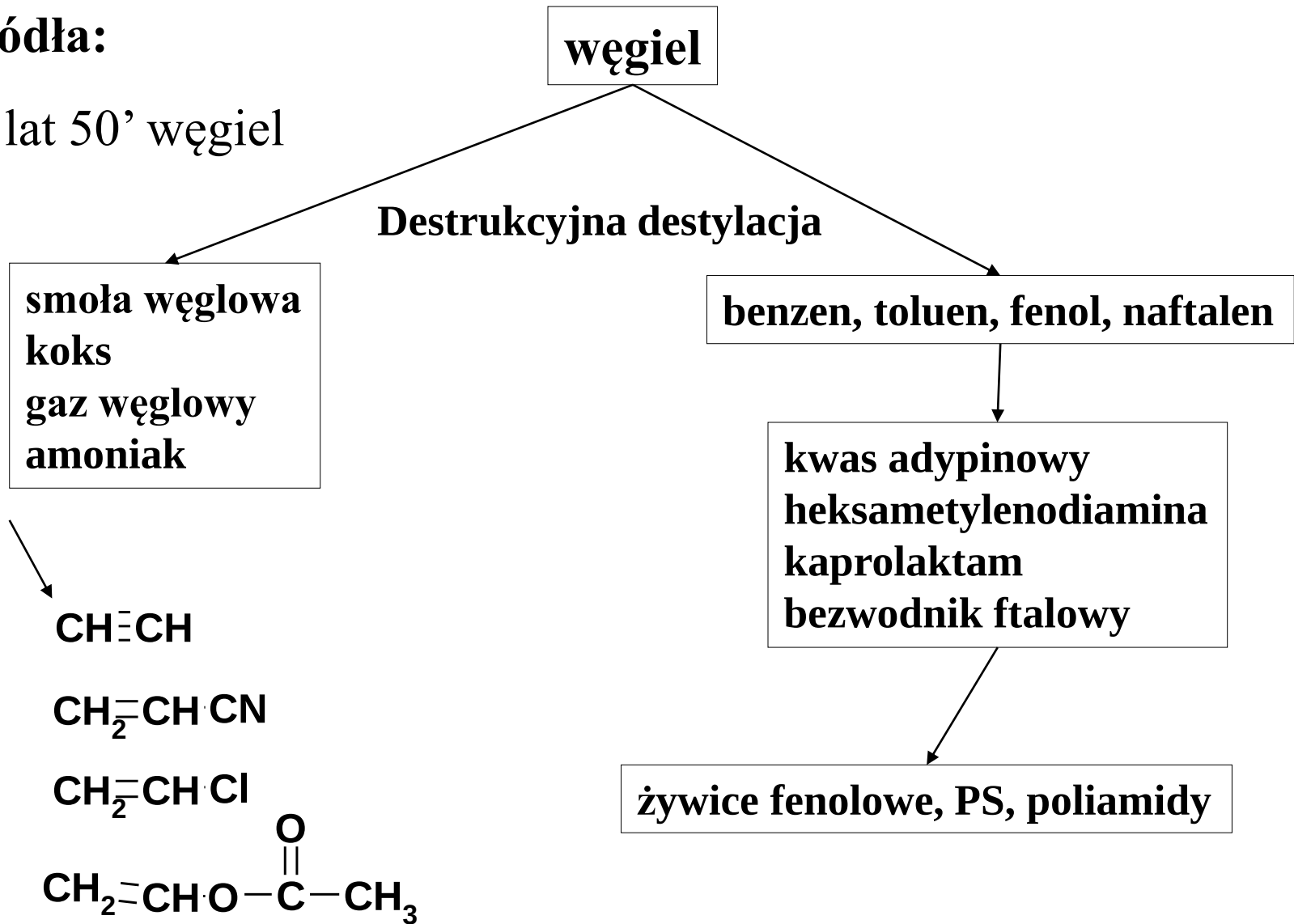
RYS HISTORYCZNY - podsumowanie

- 1- od ... do 1900: odkrywanie nowej grupy materiałów
- 2- 1900 -1930 narodziny technologii otrzymywania „plastików”
- 3 - 1930 -1950 rozrój tworzyw polimerowych jako materiałów użytkowych
- 4 – 1950 - 1970 „Era plastiku”
- 5 - 1970 - ... – nowe tworzywa konstrukcyjne

Surowce do produkcji tworzyw sztucznych:

Źródła:

do lat 50' węgiel



Surowce do produkcji tworzyw sztucznych:

Źródła: przemysł naftowy

Trzy drogi produkcji półproduktów z ropy naftowej:

1. Wyodrębnienie poszczególnych nasyconych węglowodorów z frakcji destylacyjnych i konwersja w bardziej użyteczne produkty (n-butan > butadien, cykloheksan > substraty do produkcji poliamidów)
2. Wyodrębnienie olefin z produktów krakingu
3. Synteza struktur aromatycznych (benzen i homologi) przez “platforming” i inne procesy.

Dalsze modyfikacje półproduktów obejmują:

- utlenianie
 - halogenowanie
 - alkilowanie
 - uwodarnianie
 - karbonylowanie
 - telomeryzację.
-

Metody polimeryzacji

Polimeryzacja wolnorodnikowa – inicjatory, mechanizm, kinetyka

Kontrolowana, żyjąca polimeryzacja rodnikowa

Polimeryzacja termiczna

Polimeryzacja elektrochemiczna

Polimeryzacja jonowa:

- anionowa**
- kationowa**

Polimeryzacja katalizowana związkami koordynacyjnymi

Polimeryzacja z zastosowaniem metatezy

Metody polimeryzacji

Polimeryzacja wolnorodnikowa – inicjatory, mechanizm, kinetyka

Kontrolowana, żyjąca polimeryzacja rodnikowa

Polimeryzacja termiczna

Polimeryzacja elektrochemiczna

Polimeryzacja jonowa:

- anionowa**
- kationowa**

Polimeryzacja katalizowana związkami koordynacyjnymi

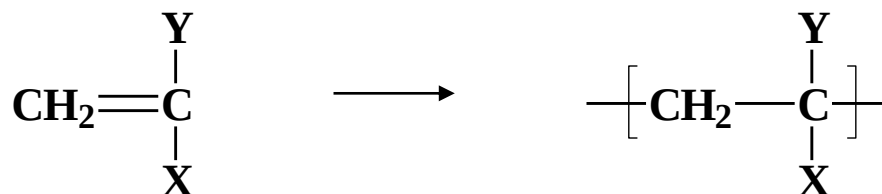
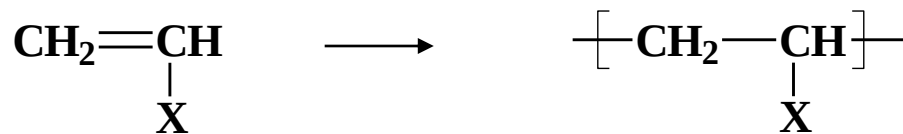
Polimeryzacja z zastosowaniem metatezy

POLIMERYZACJA RODNIKOWA

Zalety:

- wysoka reaktywność monomerów winylowych z rodnikami inicjującymi
- prosta technologia polimeryzacji
- wysoka reprodukcyjność
- duża tolerancja na zanieczyszczenia
- możliwość przewidywania mechanizmów i kinetyki polimeryzacji na podstawie danych literaturowych
- możliwość stosowania wody jako medium, w którym prowadzi się polimeryzację

Monomery winylowe:



TERMODYNAMIKA POLIMERYZACJI RODNIKOWEJ

- G - potencjał termodynamiczny Gibbsa
(zmiana entalpii swobodnej Gibbsa lub entalpia swobodna)
- H - entalpia,
- S - entropia

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ (J * mol}^{-1} \text{ * K}^{-1}\text{)}$$

ΔH - zmiana entalpii

ΔS - zmiana entropii

T - temperatura polimeryzacji (K)

$$T = \Delta H / \Delta S \text{ dla } \Delta G = 0$$

ΔG ($\Delta G < 0$) – warunek przebiegu polimeryzacji

TERMODYNAMIKA POLIMERYZACJI RODNIKOWEJ

Polimeryzacja jest reakcją egzotermiczną i entalpia ma wartość ujemną

$$\Delta H = - Q \quad Q - \text{ciepło wydzielane w czasie polimeryzacji}$$

Entropia polimeryzacji to różnica pomiędzy entropią polimeru a entropią monomeru. Proces polimeryzacji przebiega zazwyczaj ze zmniejszeniem entropii układu.

$$\Delta S = S_{\text{polimeru}} - S_{\text{monomeru}} \quad \Delta S < 0$$

Dolna temperatura graniczna polimeryzacji $T_{f(p)}$ gdy $T < T_{f(p)}$, to $\Delta G > 0$ i reakcja nie zachodzi.

Górna temperatura graniczna polimeryzacji $T_{c(p)}$ gdy $T < T_{c(p)}$, to $\Delta G < 0$ i reakcja zachodzi.

INICJACJA POLIMERYZACJI

Na drodze fizycznej

Bezpośrednia aktywacja monomeru (M) czynnikami fizycznymi z wytworzeniem wolnych rodników monomeru ($M\cdot$).

Czynniki:

- energia cieplna (inicjacja termiczna)
 - promieniowanie mikrofalowe, promieniowanie UV (ultrafioletowe) lub VIS (widzialne)
 - działanie ultradźwięków (polimeryzacja ultradźwiękami, reakcje sonochemiczne, kawitacja)
 - promieniowanie - cząstki α i β lub promienie γ i X (polimeryzacja radiacyjna)
 - działanie mechaniczne (polimeryzacja mechaniczna).
-

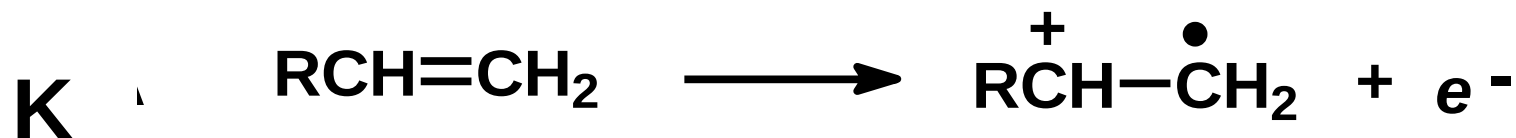
INICJACJA POLIMERYZACJI

Na drodze elektrochemicznej

POLIMERYZACJA ELEKTROCHEMICZNA



utlenianie



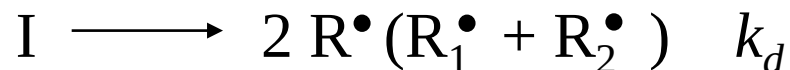
redukcja

INICJACJA POLIMERYZACJI

Na drodze chemicznej poprzez rozkład inicjatorów

Dysocjacja inicjatora może nastąpić pod wpływem:

- czynników fizycznych (temperatura, promieniowanie UV/Vis)
- reakcji chemicznych.



Szybkość dysocjacji inicjatora (R_d)

$$R_d = - d[I] / dt = 2 k_d [I] \quad (\text{mol} * \text{dm}^{-3} * \text{s}^{-1})$$

k_d – stała szybkości rozkładu inicjatora (s^{-1})

$[I]$ – stężenie inicjatora ($\text{mol} * \text{dm}^{-3}$)

$$[I]_t = [I]_0 \exp (- k_d t)$$

$[I]_t$ – stężenie inicjatora po czasie t

$[I]_0$ – początkowe stężenie inicjatora

Szybkość tworzenia rodników (R) •

$$d[R^{\bullet}] / dt = - d[I] / dt = 2 k_d [I] \quad (\text{mol} * \text{dm}^{-3} * \text{s}^{-1})$$

INICJACJA POLIMERYZACJI

Termiczny rozpad inicjatorów

- nadtlenki i wodoronadtlenki
- związki azowe

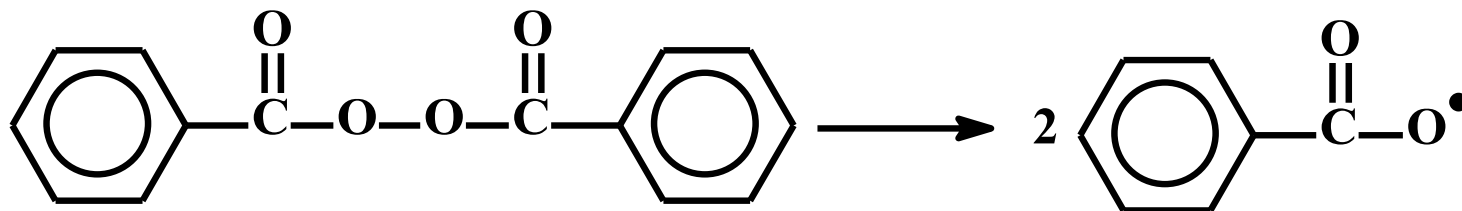
Fotoinicjatory

- fotoinicjatory (związki, które tworzą rodniki pod wpływem światła)

Inicjacja redox

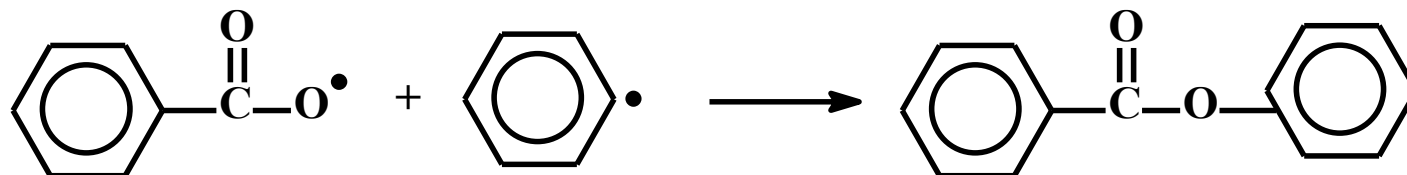
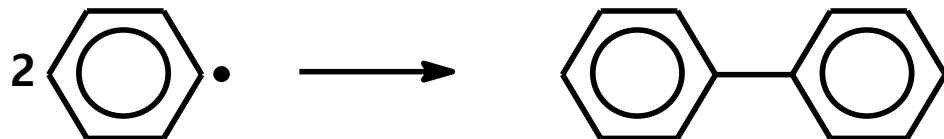
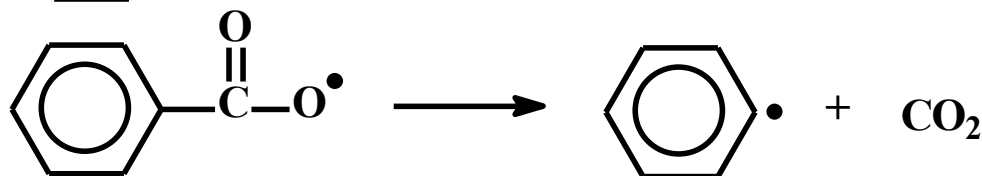
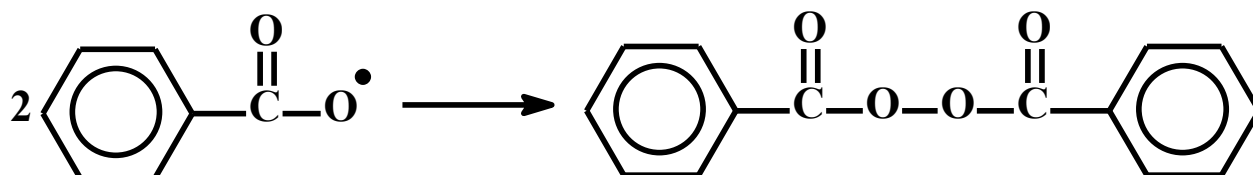
- inicjatory redox
-

NADTLENKI I WODORONADTLENKI

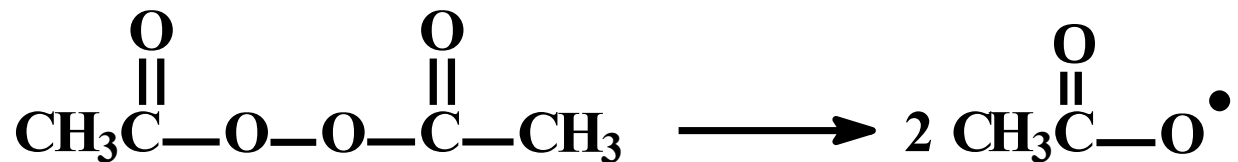


nadtlenek benzoilu

rodnik benzoiloksyłowy

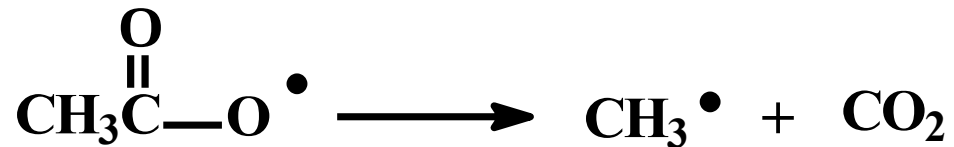


NADTLENKI I WODORONADTLENKI



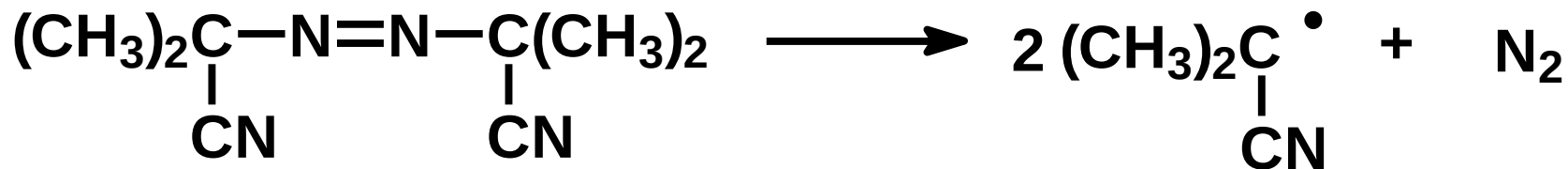
nadtlenek diacetylowy

rodnik acetoksylowy



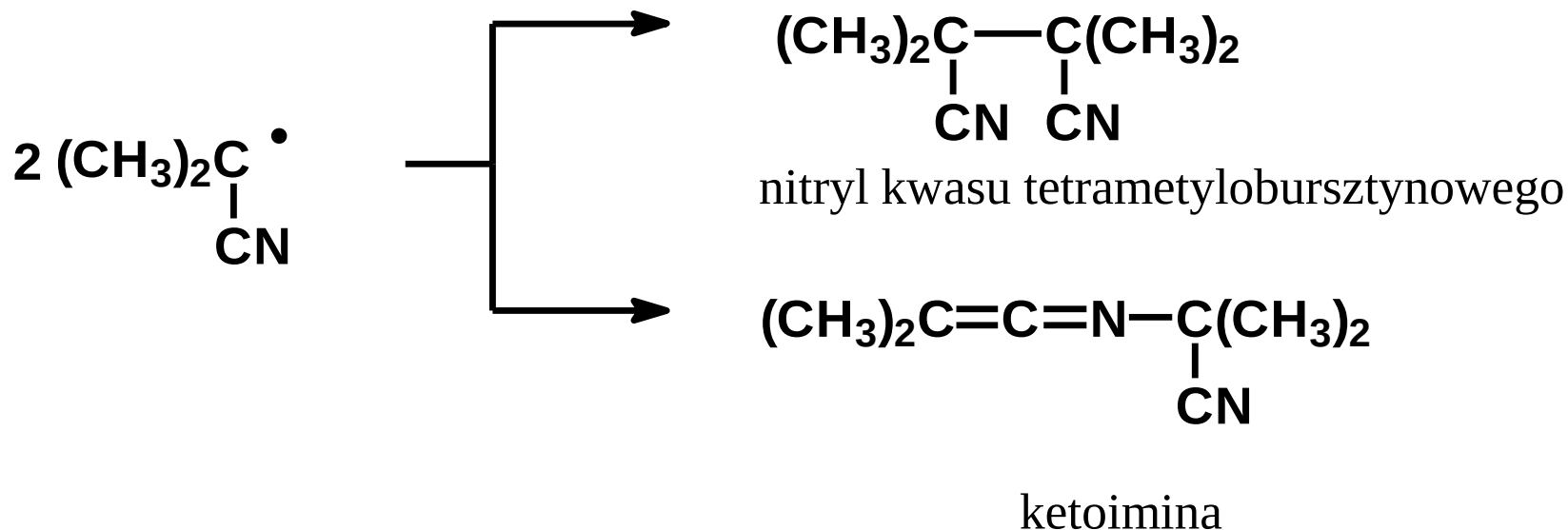


ZWIĄZKI AZOWE

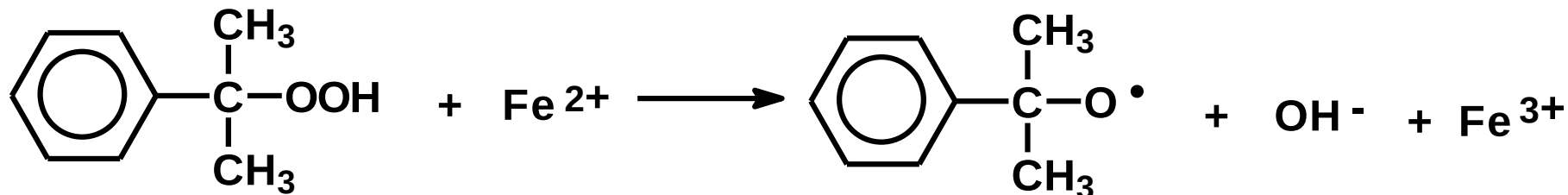


a,a'-azoizobutyronitryl (AIBN)

rodnik cyjanopropylowy



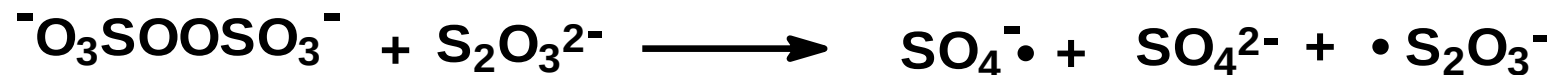
INICJATORY REDOX



wodoronadtlenek 2-fenyloizopropylu



Reakcja Fentona



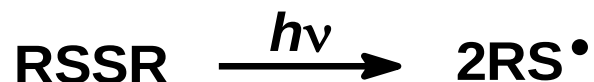
Nadtlenosiarczan np.. potasu

ZWIĄZKI ŚWIATŁOCZUŁE (FOTOINICJATORY)

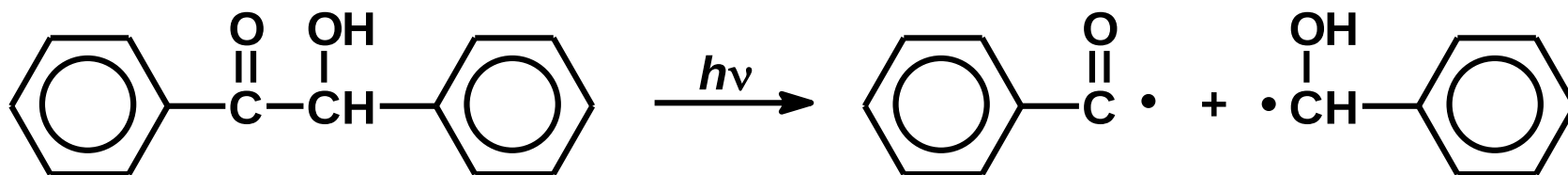
- możliwość inicjowania polimeryzacji w temperaturach często niższych niż te, które można praktycznie stosować przy użyciu samych związków lub ich promotorów,
 - używając źródła o wąskim zakresie długości fali, można lepiej kontrolować proces polimeryzacji, a reakcje można zatrzymać po prostu przez usunięcie źródła światła,
 - możliwość stosowania większej liczby różnorodnych związków.
-

ZWIĄZKI ŚWIATŁOCZUŁE (FOTOINICJATORY)

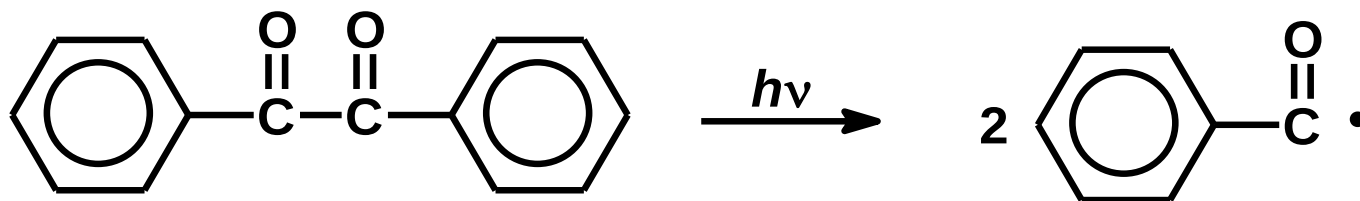
■ disulfidy



■ benzoina



■ benzil



MECHANIZM POLIMERYZACJI

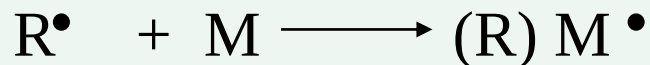
Inicjowanie polimeryzacji wolnorodnikowej:

f – *wydajność, sprawność inicjatora* – frakcja (ilość) wolnych rodników ($R^\bullet$), które dołączyły się do cząsteczek monomeru (M), $f < 1$.

Sprawność inicjatora zależy od:

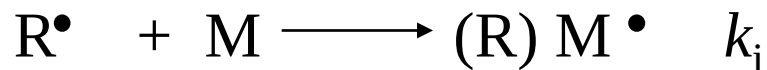
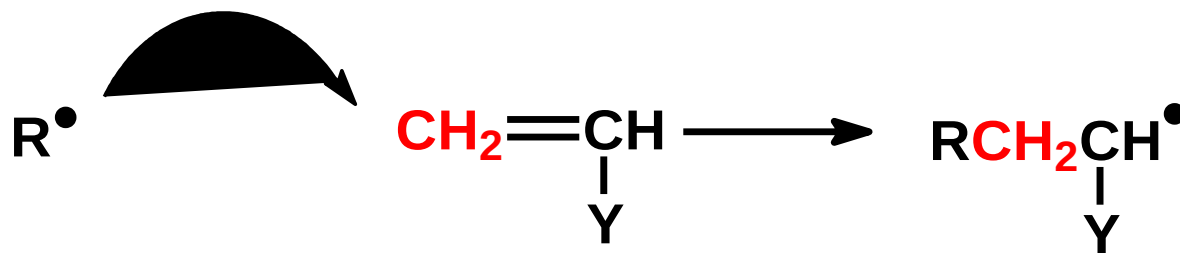
- budowy rodnika inicjującego
- reaktywności i stężenia monomeru
- rodzaju i czystości użytego rozpuszczalnika
- lepkości mieszaniny reakcyjnej
- temperatury.

Rodniki ($R^\bullet$) tworzące się przez rozpad inicjatora powstają w obrębie „klatki”.



MECHANIZM POLIMERYZACJI

Inicjowanie polimeryzacji wolnorodnikowej:



k_i – stała szybkości inicjacji polimeryzacji,
dla większości inicjatorów 10^{-4} - 10^{-6} s^{-1}

Szybkość inicjowania

$$R_i = -d[\text{M}^\bullet] / dt = 2 f k_d [\text{I}] \quad (\text{mol} * \text{dm}^{-3} * \text{s}^{-1})$$

k_d – stała szybkości rozkładu inicjatora (s^{-1})

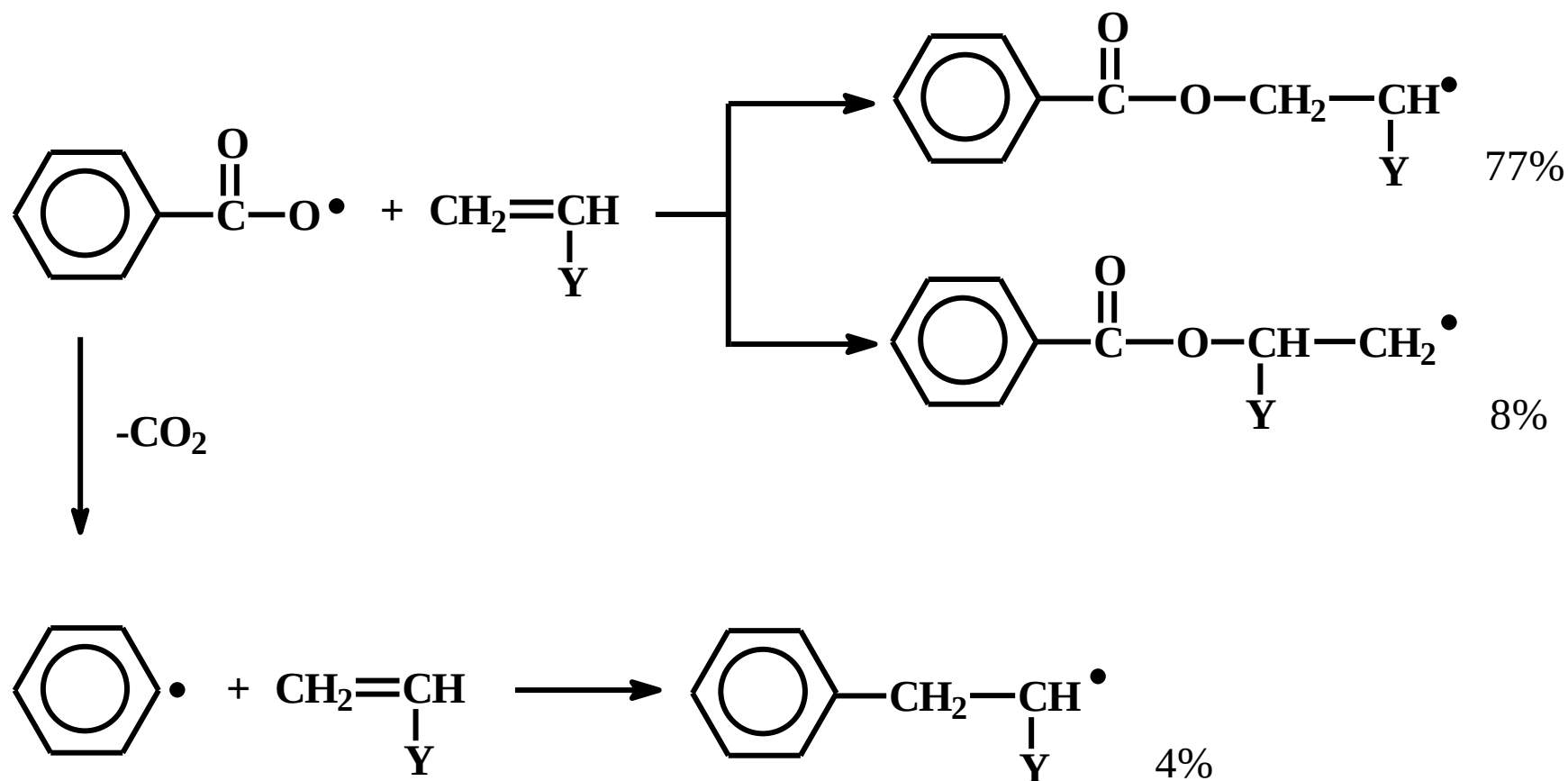
$[\text{M}^\bullet]$ – stężenie wolnych rodników ($\text{mol} * \text{dm}^{-3}$)

$[\text{I}]$ – stężenie inicjatora ($\text{mol} * \text{dm}^{-3}$)

f – wydajność, sprawność inicjatora

MECHANIZM POLIMERYZACJI

Inicjowanie polimeryzacji wolnorodnikowej:



Stała szybkości polimeryzacji a temperatura

Równanie Arrheniusa

Ze wzrostem temperatury wzrasta energia wewnętrzna reagentów i rosną stałe szybkości reakcji.

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad k = \text{const.}, \text{ gdy } T = \text{const.}$$

k – stała szybkości reakcji polimeryzacji (s^{-1})

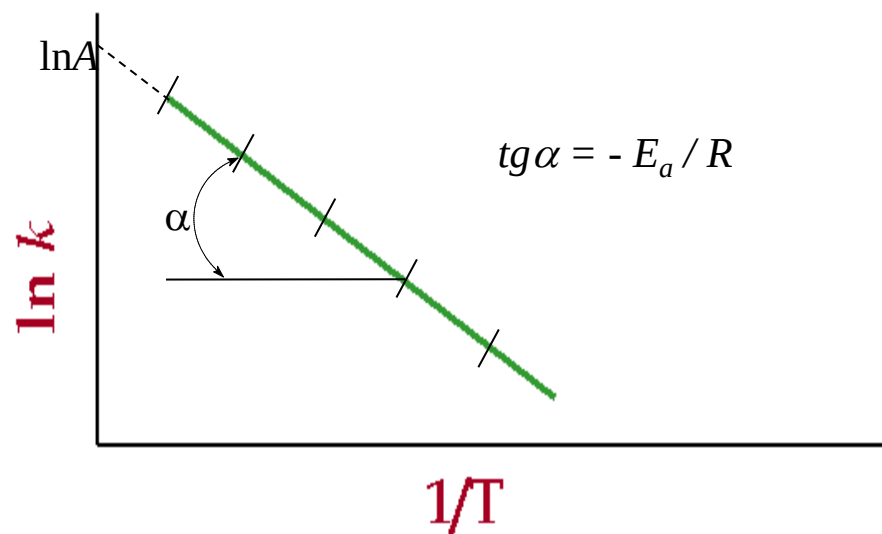
A – stała Arrheniusa

E_a – energia aktywacji ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

R – stała gazowa

T – temperatura (K)

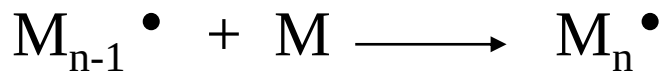
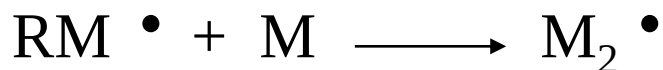
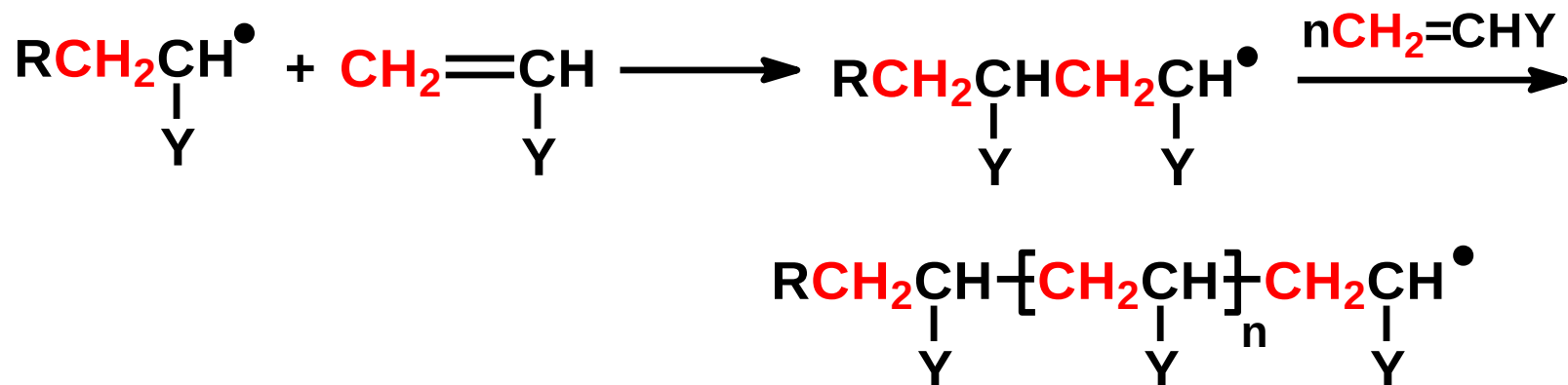
$$\ln k = -E_a/RT + \ln A$$



Wykres zależność $\ln k = f(1/T)$ (K-1)

MECHANIZM POLIMERYZACJI

- przyłączenie rodnika inicjatora do monomeru - propagacja



Propagacja jest reakcją II- rzędową względem monomeru (M) i I-rzędową względem rosnącego makrorodnika ($\text{M}_n^\bullet$)

MECHANIZM POLIMERYZACJI

Szybkość reakcji polimeryzacji

$$R = - d[M] / dt$$

Szybkość wzrostu łańcucha (propagacji)

$$R_p = d[M_n^\bullet] / dt = k_p [M^\bullet][M] \quad (\text{mol} * \text{dm}^{-3} * \text{s}^{-1})$$

k_p – stała szybkości wzrostu łańcucha (s^{-1})

$[M^\bullet]$ – stężenie wolnych rodników ($\text{mol} * \text{dm}^{-3}$)

$[M_n^\bullet]$ – stężenie makrorodników ($\text{mol} * \text{dm}^{-3}$)

t – czas

Czynniki wpływające na wzrost łańcucha

I - reaktywność monomeru

II - reaktywność wolnych rodników

III - lepkość mieszaniny polimeryzującej

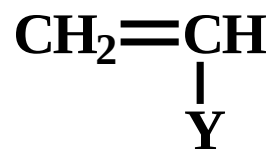
MECHANIZM POLIMERYZACJI

Czynniki wpływające na wzrost łańcucha:

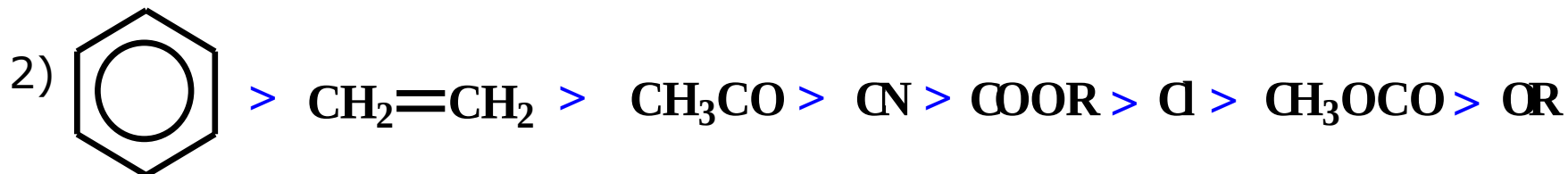
I - Reaktywność monomeru zależy od:

- 1) efektów (przeszkód) sterycznych
- 2) stabilizacji rezonansowej
- 3) wielkości i rodzaju polaryzacji wiązania podwójnego.

Reaktywność monomeru w zależności od rodzaju podstawnika Y



1) Addycja do bardziej odsłoniętego atomu węgla



MECHANIZM POLIMERYZACJI

3) Wielkość i rodzaj polaryzacji wiązania podwójnego

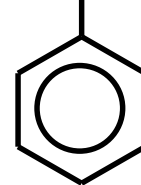
**Podstawniki elektroujemne
(halogenki, grupa nitrylowa,
grupa karboksylowa)**

**Podstawniki elektrododatnie
(grupy alkilowe)**

Zwiększenie momentu dipolowego

Zwiększenie szybkości polimeryzacji

$\text{CH}_2=\text{CH}$



**Podstawniki elektroujemne
(H, Cl, F)**
słaby wpływ na elektrony π
wiązania podwójnego

**Podstawniki elektroujemne
(NO_2 , CN)**
wyciągające elektrony π
wiązania podwójnego

**Podstawniki elektrododatnie
(CH_3)**
odpychające elektrony π
wiązania podwójnego

**mechanizm
wolnorodnikowy**

**mechanizm
anionowy**

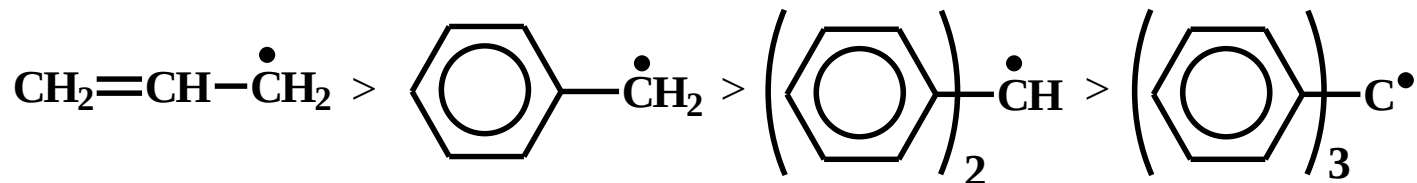
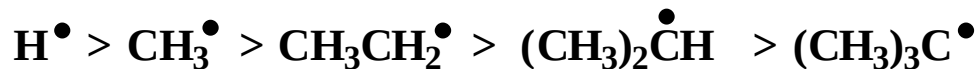
**mechanizm
kationowy**

Mechanizm polimeryzacji

MECHANIZM POLIMERYZACJI

Czynniki wpływające na wzrost łańcucha

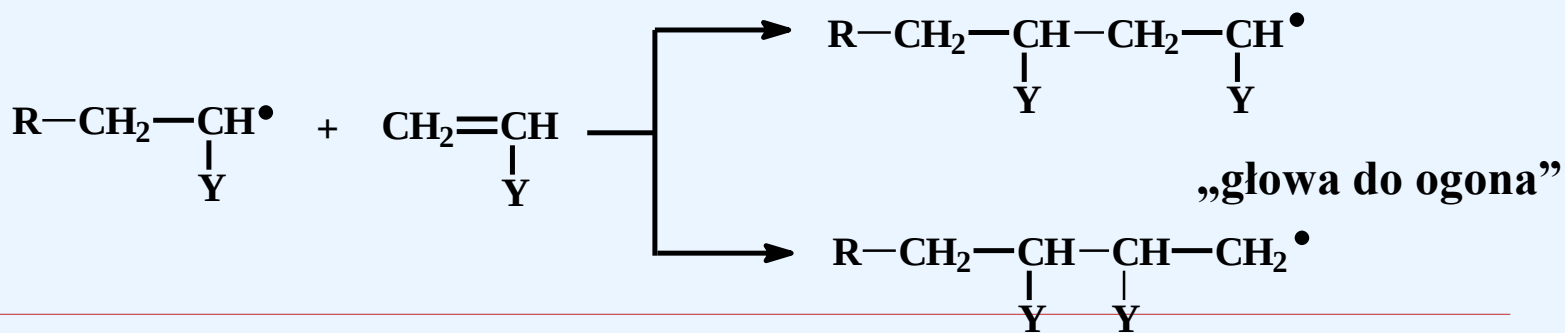
II – Reaktywność rodników:



- obecność w cząsteczce monomeru podstawników wywołujących efekt indukcyjny dodatni (efekt sprzężenia wpływa bardziej na aktywność makrorodnika niż monomeru)

- rodzaj podstawnika w cząsteczce monomeru (reaktywność rodników alkilowych maleje wraz ze wzrostem rzędowości – zawady przestrzenne)

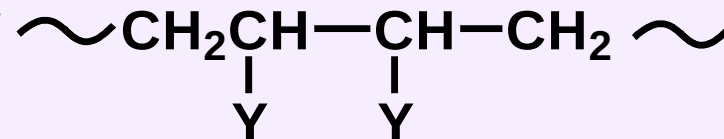
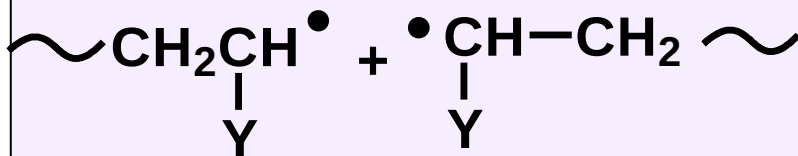
- sposobu przyłączenia się cząsteczek monomeru do rodnika



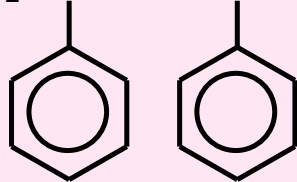
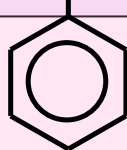
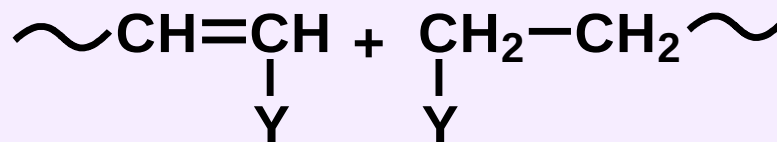
MECHANIZM POLIMERYZACJI

Zakończenie (terminacja)

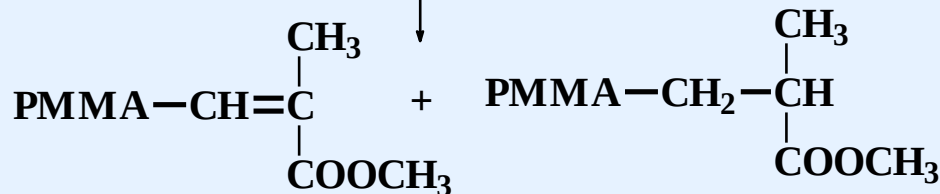
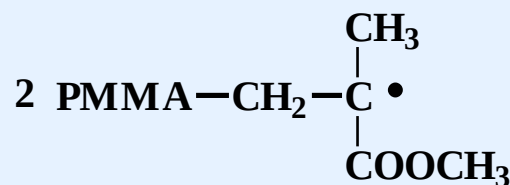
• rekombinacja



• dysproporcjonowanie



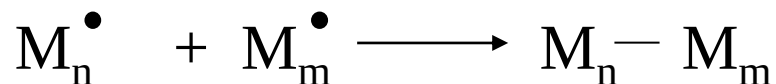
rekombinacja 80% w temp. 80°C



dysproporcjonowanie 80% w temp. 80°C

MECHANIZM POLIMERYZACJI

Szybkość zakończenia łańcucha (terminacji)



$$R_t = d[M_n^\bullet] / dt = 2k_t [M_n^\bullet][M_m^\bullet] \quad (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$$

k_t – stała szybkości zakończenia łańcucha (s^{-1})

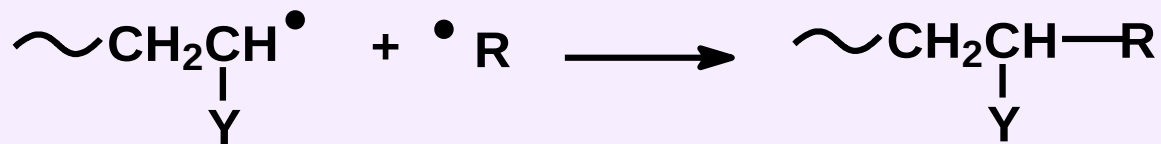
$[M_n^\bullet]$ i $[M_m^\bullet]$ – stężenie makrorodników o długości łańcuchów n i m ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

t – czas (s)

Inne sposoby terminacji

- pierwotne zakończenie łańcucha
- przeniesienie aktywności łańcucha
- działanie inhibitorów, regulatorów

• pierwotne zakończenie rodnika



MECHANIZM POLIMERYZACJI

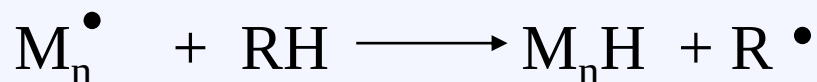
Reakcja przeniesienia aktywności łańcucha –

międzycząsteczkowa reakcja terminacji

Odczepienie atomu wodoru może nastąpić od:

- monomerów,
- nieaktywnej makrocząsteczki,
- rozpuszczalnika,
- związków niskocząsteczkowych wprowadzonych do polimeryzacji w celu jej kontroli.

Szybkość przeniesienia aktywności łańcucha (terminacji)



$$R_{tr} = d[M_n^\bullet] / dt = k_{tr} [M_n^\bullet] \quad (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$$

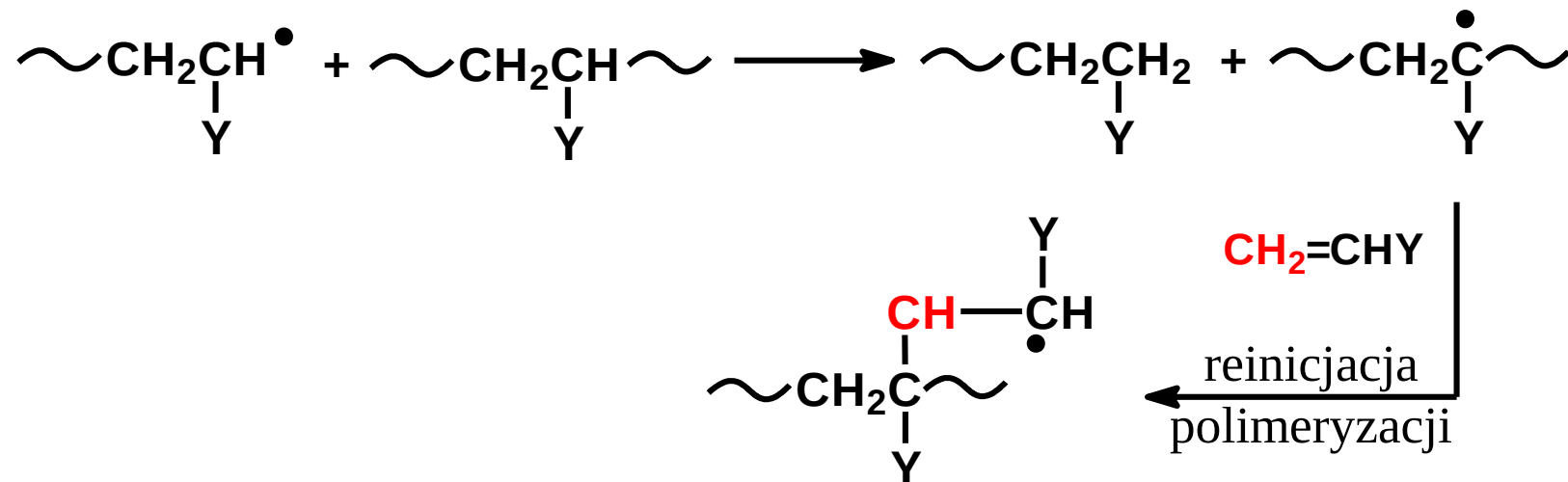
k_{tr} – stała szybkości przeniesienia aktywności łańcucha (s^{-1})

$[M_n^\bullet]$ – stężenie makrorodników o długości łańcuchów n ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

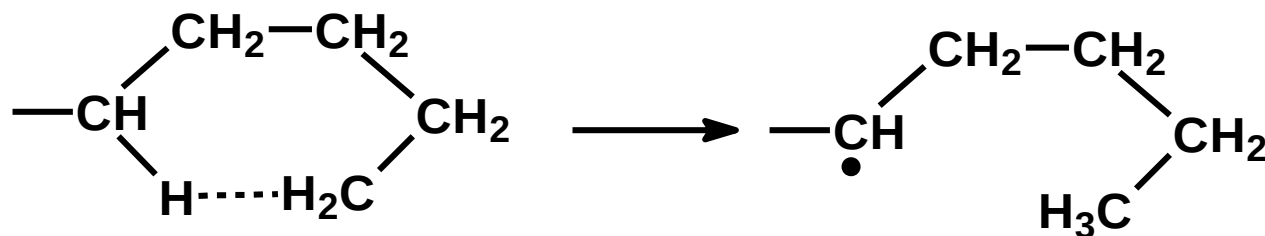
t – czas (s)

MECHANIZM POLIMERYZACJI

Przeniesienie łańcucha

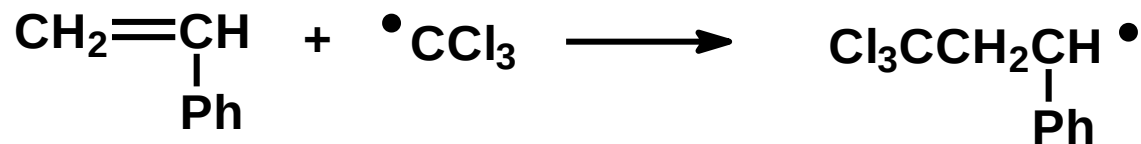
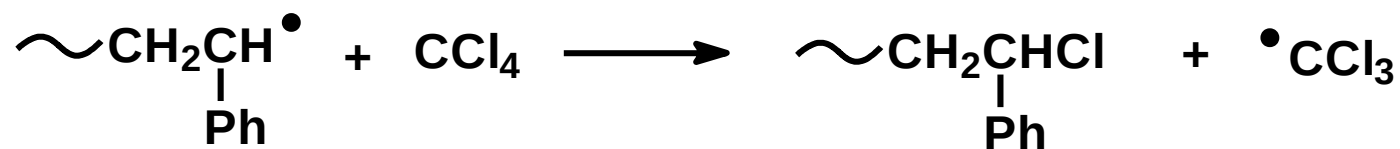
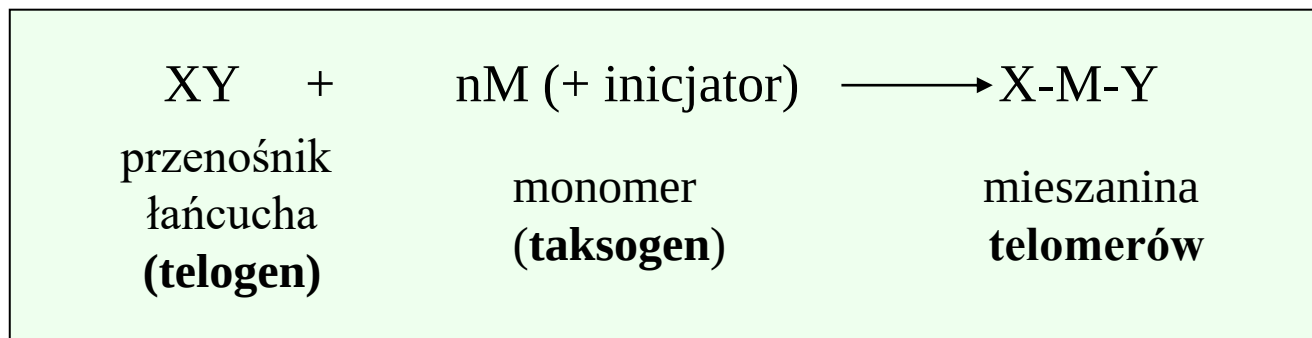


Atak wewnątrzcząsteczkowy - „atak od tyłu”



MECHANIZM POLIMERYZACJI

Reakcje przeniesienia łańcucha z udziałem cząsteczek rozpuszczalnika (Telomeryzacja)



MECHANIZM POLIMERYZACJI

INHIBITORY I INHIBICJA POLIMERYZACJI

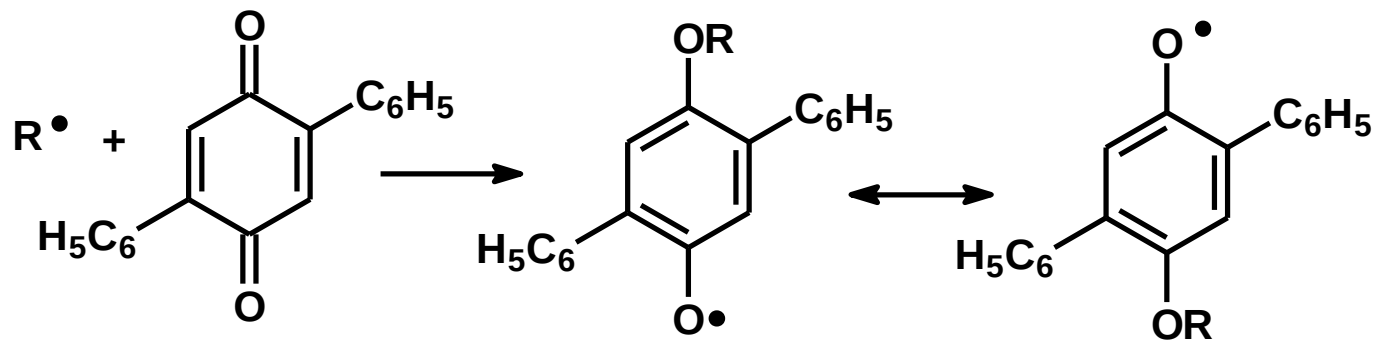
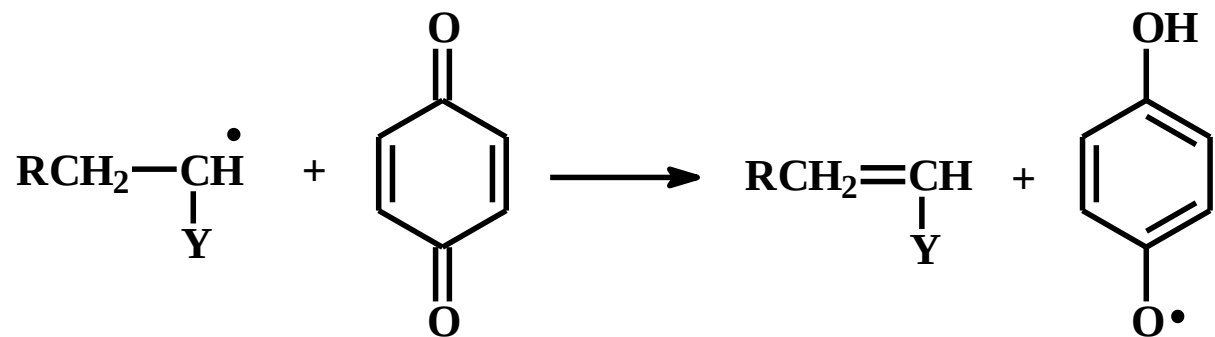
Inhibicja – proces opóźnienia lub całkowitego przerwania reakcji łańcuchowych za pomocą inhibitorów – związków szybko reagujących ze wzrastającym makrorodnikiem ($M^\bullet$).

Inhibitory:

- stabilne wolne rodniki np. α, α' -difenylo- β -pikrylohydrazyl (DPPH)
 - fenole
 - aminy aromatyczne
 - nitrozwiązki aromatyczne
 - chlorki metali, np. CuCl_2 , FeCl_3
 - siarka
 - tlen
 - chinony
-

MECHANIZM POLIMERYZACJI

- chinony



Zakończenie (terminacja)

Zakończenie polimeryzacji jest kontrolowane przez:

- wielkość propagującego wolnego rodnika
- giętkość łańcucha makrorodnika
- ruchliwość (rotacja) końca łańcucha
- dynamikę splątywania się wolnych rodników
- procesy dyfuzyjne.

Procesy zakończenia łańcucha zależą od:

- budowy propagującej makrocząsteczki (sztywności i wymiarów merów, obecności długich łańcuchów bocznych)
 - lepkości środowiska polimeryzacji
 - ruchliwości (rotacja) końca łańcucha
 - rodzaju rozpuszczalnika
 - temperatury i ciśnienia.
-

POLIMERYZACJA RODNIKOWA

Kontrola poszczególnych etapów polimeryzacji ma wpływ na:

- masę molową polimeru
- dyspersyjność polimeru
- sekwencję budowy łańcucha (w przypadku kopolimeryzacji)
- stereoregularność
- rodzaj zakończeń łańcucha
- tworzenie struktur wyższego rzędu
- właściwości fizyczne i mechaniczne
- właściwości użytkowe.

KONTROLOWANE REAKCJE

POLIMERYZACJI RODNIKOWEJ

Kontrola reakcji przy udziale „iniferterów” (*initiator-transfer agent-terminator*)
inaczej czynników przeniesienia łańcucha (Chain Transfer Agent – CTA).
Inicjatory o dużej reaktywności w reakcjach przeniesienia łańcucha.

$$R_p/R_{tr} = k_p [M]/k_t [M_{tr} \bullet]$$

Polimeryzacja klasyczna - koniec polimeryzacji z chwilą wyczerpania monomeru i terminacją propagujących makrorodników.

Zmniejszenie stężenia propagujących rodników w wyniku odwracalnej ich dezaktywacji - zmniejszenie reakcji terminacji.

KONTROLOWANE REAKCJE

POLIMERYZACJI RODNIKOWEJ

Polimeryzacja żyjąca - rodzaj polimeryzacji łańcuchowej, w której udało się całkowicie wyeliminować wszystkie reakcje terminacji (zakańczania łańcucha polimerów), nieodwracalne reakcje przeniesienia są nieobecne, a szybkość reakcji inicjowania jest przynajmniej o jeden rząd większa od reakcji propagacji (wzrostu łańcuchów polimeru).

Polimeryzacja pseudożyjąca:

- odwracalna aktywacja polimeryzacji
 - odwracalna dezaktywacja wzrastających łańcuchów
 - wyeliminowanie nieodwracalnego przenoszenia łańcucha
 - szybkość reakcji inicjowania jest przynajmniej o jeden rząd większa od reakcji propagacji (wzrostu łańcuchów polimeru).
-

Przykłady pseudożyjącej polimeryzacji rodnikowej:

ATRP (*Atom-Transfer Radical Polymerization*)

Rodnikowa polimeryzacja przeniesienia atomu

- **OMRP** (*Organometallic-Mediated Radical Polymerization*)

Polimeryzacja rodnikowa przy pomocy związków metaloorganicznych

SRMP (*Stable-Radical-Mediated Polymerization*)

Polimeryzacja przy pomocy trwałych rodników

- **AMRP** (*Aminoxyl-Mediated Radical Polymerization*)

Polimeryzacja udziałem rodników aminoksylowych

- (**NMP** (*Nitroxide-Mediated Polymerization*))

Polimeryzacja z udziałem rodników nitroksylowych

- **OMRP** (*Organometallic-Mediated Radical Polymerization*)

Polimeryzacja rodnikowa przy pomocy związków metaloorganicznych

- **CMRP** (*Cobalt-Mediated Radical Polymerization*)

Polimeryzacja rodnikowa przy pomocy związków kobaltoorganicznych

ŻYJĄCA POLIMERYZACJA RODNIKOWA

Przykłady pseudożyjącej polimeryzacji rodnikowej:

DTRP (*Degenerate-Transfer Radical Polymerization*)

Polimeryzacja poprzez transfer degeneratywny rodnika.

- **RAFT** (*Reversible-Addition-Fragmentation Chain-Transfer Polymerization*)

Polimeryzacja poprzez odwracalną addycję-fragmentację łańcucha

- **MADIX** (*Macromolecular*

Design by Interchange of Xanthate)

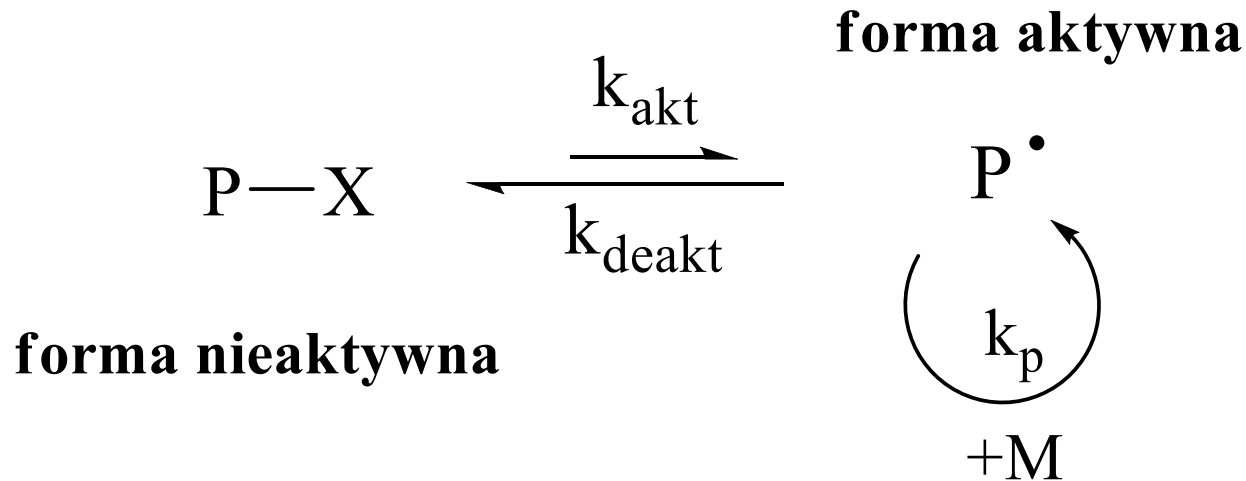
Polimeryzacja przy pomocy ksantogenianów (ditiowęglanów)

- **ITP** (*Iodine- Transfer Polymerization*)

Polimeryzacja poprzez przeniesienie atomu

jodu

ŻYJĄCA POLIMERYZACJA RODNIKOWA



$$DP_n = p \cdot \frac{[M_0]}{[I_0]}$$

DP_n – stopień polimeryzacji,
 p – konwersja monomeru,
 $[M_0]$ – początkowe stężenie monomeru,
 $[I_0]$ – początkowe stężenie inicjatora
(bądź w polimeryzacji RAFT: $[RX_0]$ – początkowe stężenie czynnika przeniesienia łańcucha)

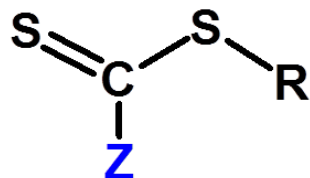
ŻYJĄCA POLIMERYZACJA RODNIKOWA

Polimeryzacja poprzez odwracalną addycję-fragmentację łańcucha
(*Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer polymerization*) RAFT

Polimeryzacja MADIX przy pomocy ksantogenianów (ditiowęglanów)
(*Macromolecular Design via the Interchange of Xanthate*)

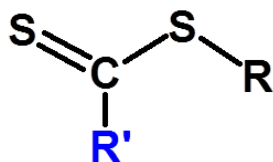
Czynniki przeniesienia łańcucha

RAFT/MADIX

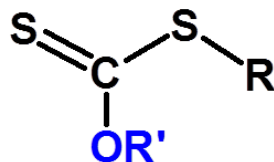


R — grupa odchodząca

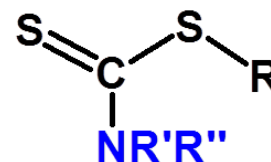
Z — grupa aktywująca (aryl, alkil, NR^I , OR^I , SR^I)



ditioester



ksantogenian
ditiowęglan

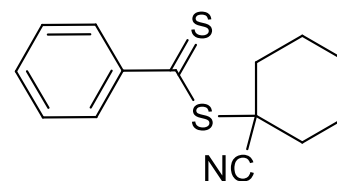
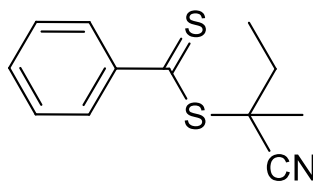
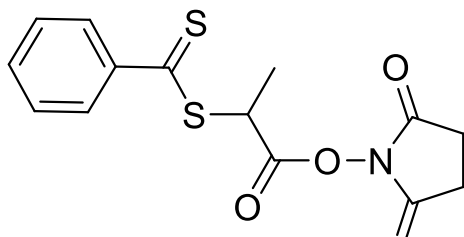
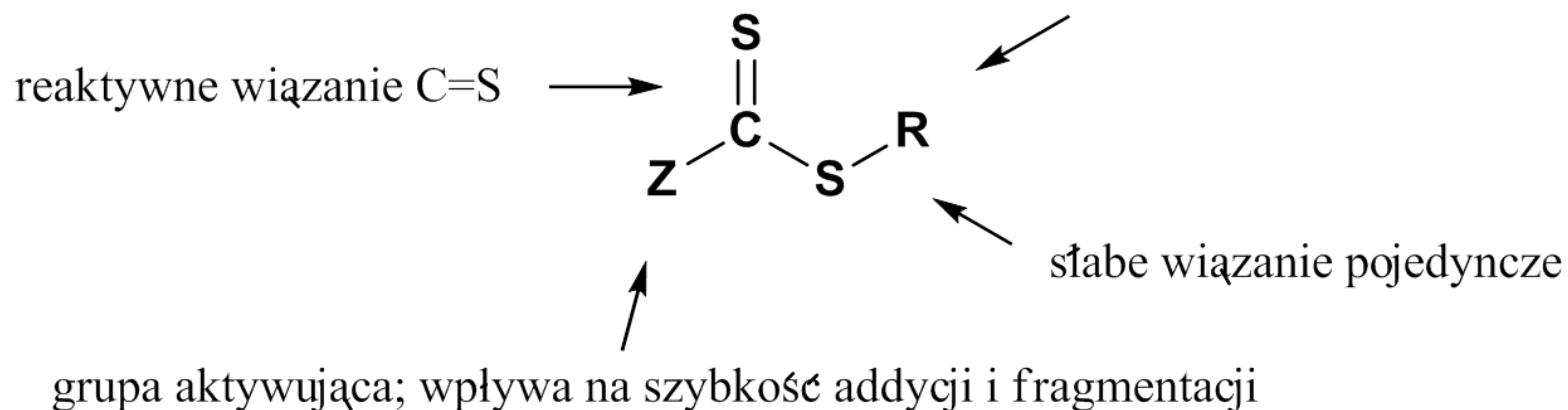


ditiokarbaminian

ŻYJĄCA POLIMERYZACJA RODNIKOWA

RAFT

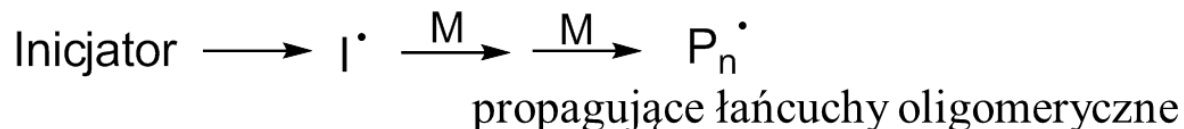
grupa odchodząca zdolna do reinicjacji



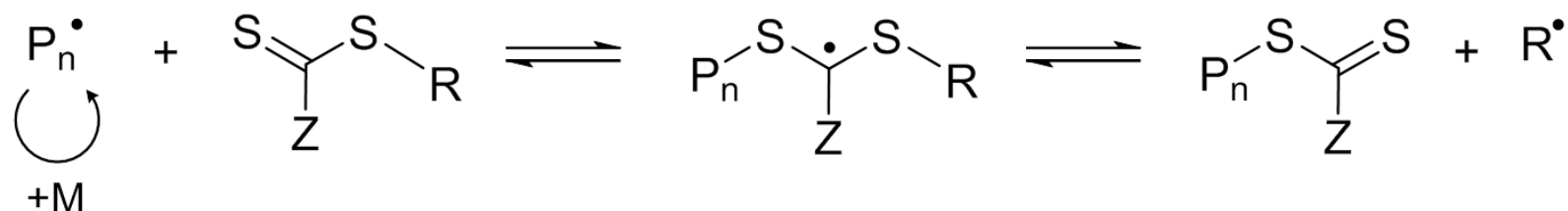
Przykłady ditioestrów

ŻYJĄCA POLIMERYZACJA RODNIKOWA

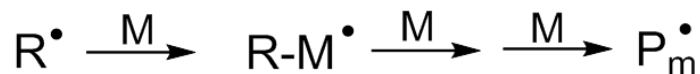
I. Inicjacja



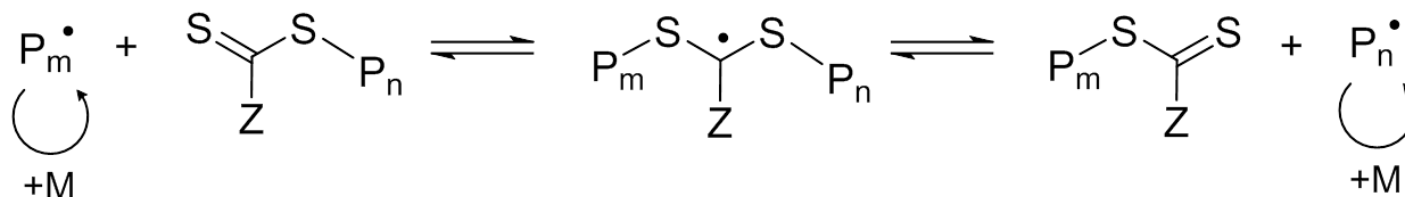
II. Odwracalne przeniesienie łańcucha



III. Reinicjacja



IV. Kontrolowana propagacja

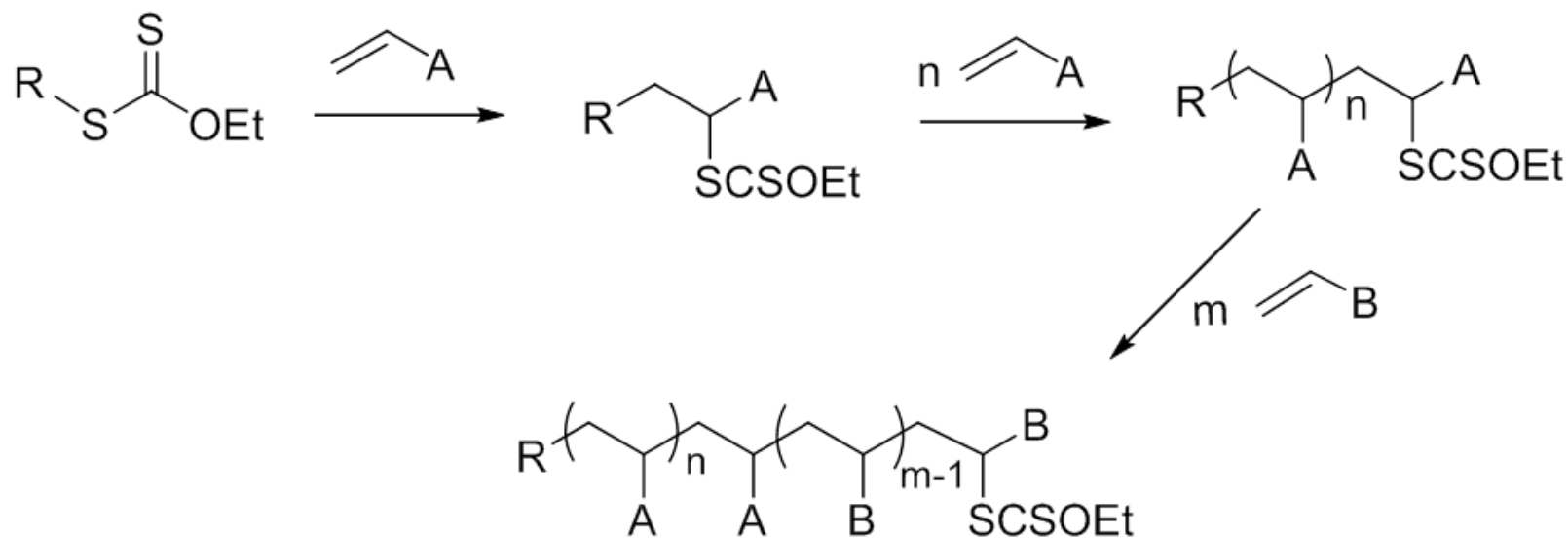


V. Terminacja



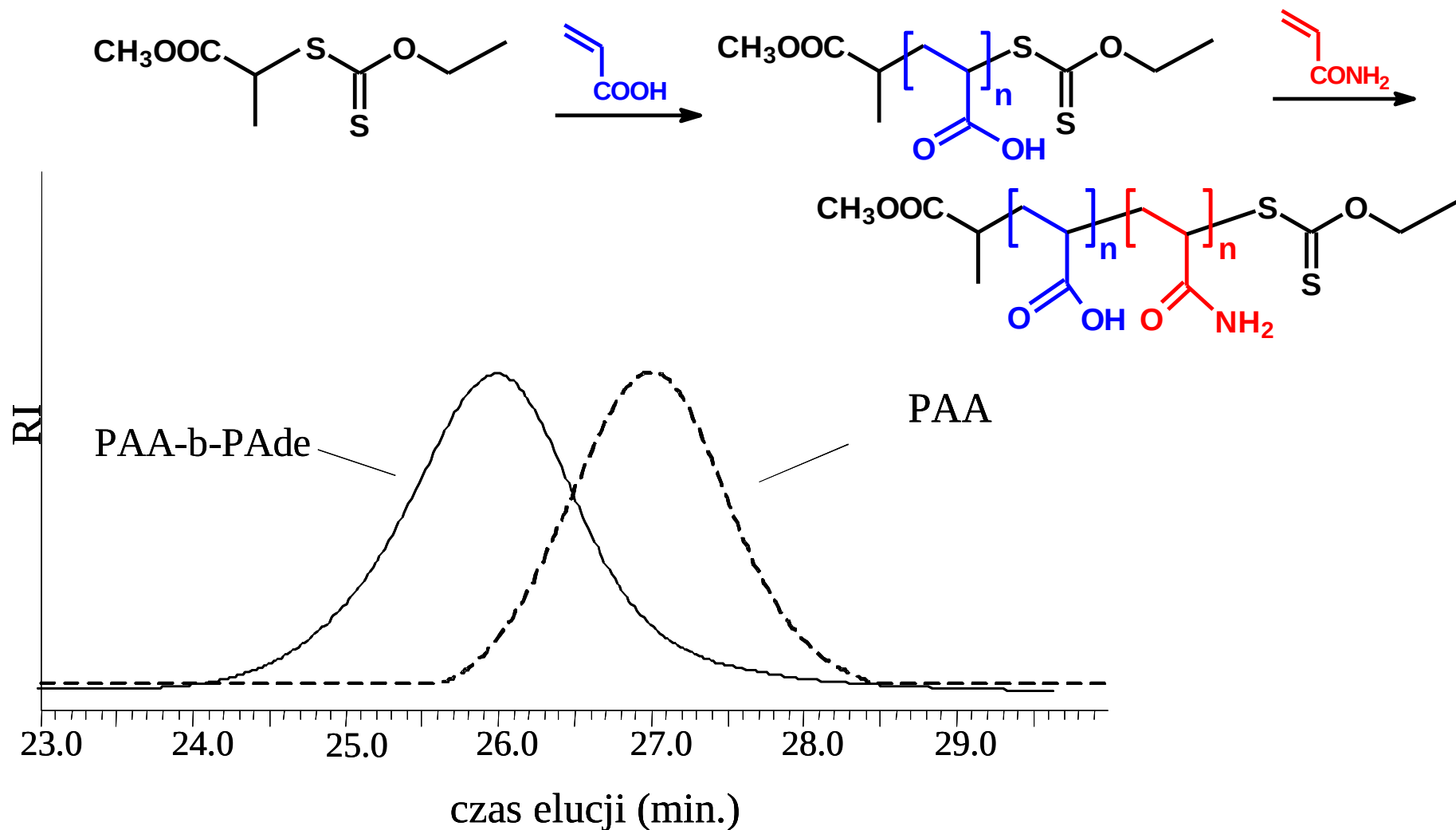
ŻYJĄCA POLIMERYZACJA RODNIKOWA

KOPOLIMERYZACJA

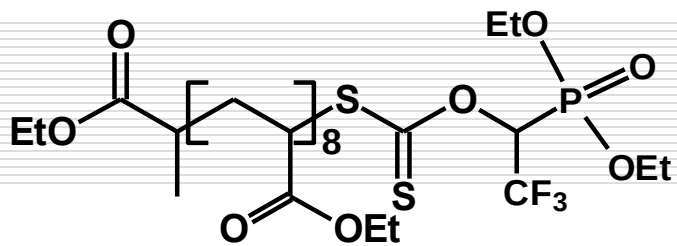


KOPOLIMERYZACJA

Chromatogramy

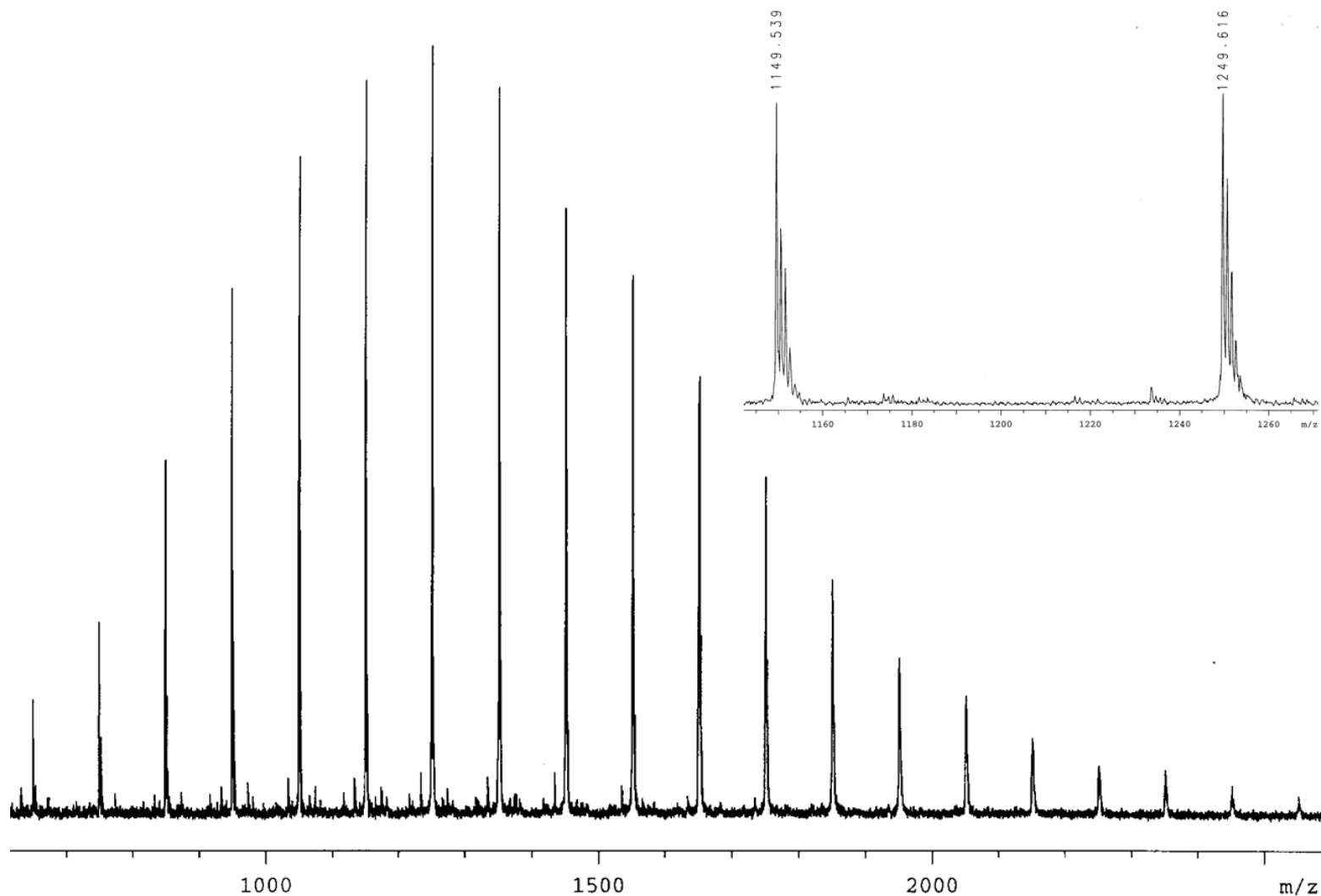


Chromatogram prekursora PAA ($M_{n \text{ exp}} = 7\,100$ ($M_w/M_n = 1,7$))
i jego kopolimeru PAA-b-PAdA ($M_{n \text{ exp}} = 11\,400$ ($M_w/M_n = 1,6$)).



$(MW)_{th} = 1250.41$

$(MW)_{exp} = 1249.62$ (n=8)



ŻYJĄCA POLIMERYZACJA RODNIKOWA

Zalety:

- pełna kontrola nad stopniem polimeryzacji otrzymywanych polimerów, poprzez prostą zmianę proporcji użytego inicjatora do monomerów
- bardzo mała dyspersja (rozrzut mas cząsteczkowych) otrzymanych polimerów
- możliwość syntezy dobrze zdefiniowanych kopolimerów blokowych.

Polimeryzacja żyjąca jest bardzo trudna do przeprowadzenia i wymaga niezwykle ostrych reżymów technologicznych. Wszelkie zanieczyszczenia obecne w układzie reakcji powodują zwykłe reakcje terminacji. Ich wyeliminowanie wymaga więc stosowania ultra czystych rozpuszczalników i monomerów. Polimeryzację żyjącą daje się przeprowadzić wyłącznie w przypadku polimeryzacji kationowej i anionowej.

Jest ona stosowana do produkcji kopolimerów o własnościach amfifilowych, wzorców polimerów, włókien o wyjątkowych własnościach mechanicznych, olejów hydraulicznych do maszyn precyzyjnych, tworzyw o dużej przezroczystości, dodatków do środków smarujących o szczególnie dobrych własnościach itd.

CHEMIA POLIMERÓW

Wykład

POLIMERYZACJA JONOWA

MONOMERÓW WINYLOWYCH

Podstawową różnicę między reakcją polimeryzacji wolnorodnikowej i jonowej stanowi występowanie w środowisku reakcji jonowej **przeciwjonów**, które powodują, że **układ jest elektrycznie obojętny**.

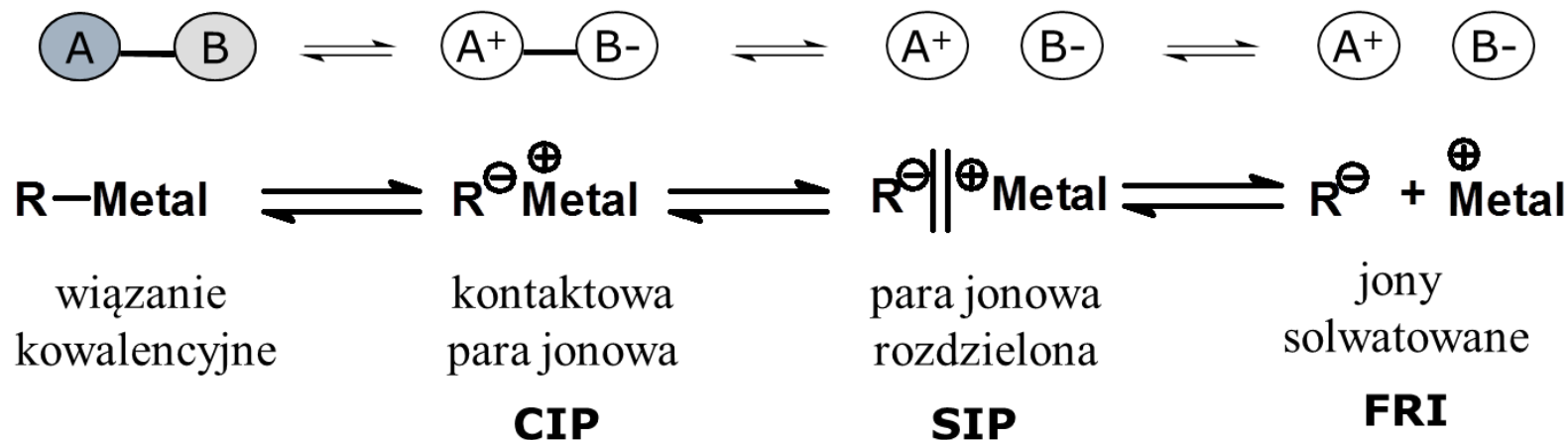
Przeciwjony mogą silnie wpływać na mechanizm polimeryzacji, zależnie od stopnia ich asocjacji ze wzrastającymi łańcuchami. Asocjacja zależy w dużej mierze od efektów solwatacyjnych.

Reakcje polimeryzacji jonowej:

- są bardziej złożone niż reakcje polimeryzacji wolnorodnikowej,
 - łatwiej jest prowadzić ich kontrolę steryczną
 - mają bardziej wszechstronny zakres ponieważ znajdują zastosowanie do:
 - ✓ polimeryzacji eterów cyklicznych - dając polietery
 - ✓ polimeryzacji laktamów - dając poliamidy
 - ✓ polimeryzacji laktonów - dając poliestry
 - ✓ polimeryzacji ketonów i aldehydów - dając polietery
-

JONY I PARY JONOWE

Schemat Winstaina



- kontaktowa para jonowa (*Contact Ion Pair*, **CIP**)
 - para jonowa rozdzielona przez pojedyncze cząsteczki monomeru lub/i rozpuszczalnika (*Separated Ion Pair*, **SIP**)
 - para jonowa izolowana od siebie (*Free Radical Ions*, **FRI**)
-

kryptand

POLIMERYZACJA JONOWA

Rozpuszczalniki stosowane do polimeryzacji jonowej:

- niepolarne
 - węglowodory alifatyczne (heksan cykloheksan)
 - węglowodory aromatyczne (benzen, toluen)
 - o umiarkowanej polarności
 - halogenopochodne węglowodorów (chlorek metylenu, chloroform)
 - etery (THF – tetrahydrofuran, 1,2-dimetoksyetan)
 - polarne
 - nitropochodne węglowodorów (nitrometan, nitrobenzen),
 - ciekły ditlenek siarki,
 - ciekły amoniak,
 - DMF – dimetyloformamid.
-

POLIMERYZACJA KATIONOWA

Katalizatory polimeryzacji kationowej

W łańcuchowej polimeryzacji kationowej ośrodkiem wzrostu jest **karbokation**.

Polimeryzacja może być zainicjowana poprzez indywidua chemiczne, które mogą przyłączyć się do cząsteczek monomeru w reakcji addycji elektrofilowej, w wyniku czego powstają nowe kationy.



Tworzenie par jonowych:

- na drodze bezpośredniej dysocjacji inicjatora w rozpuszczalniku niepolarnym;
- za pomocą koinicjatorów – związków będących źródłem H^+ ;
- na skutek autojonizacji.

<https://www.youtube.com/watch?v=o7TQagAukjE>

Katalizatory polimeryzacji kationowej

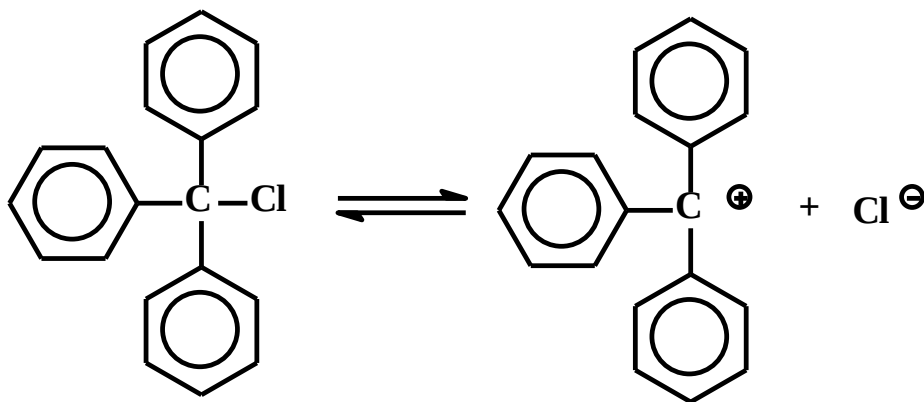
- kwasy mineralne. np. HCl i H_2SO_4 ,
- katalizatory Friedla-Craftsa, np. AlCl_3 , BF_3 , TiCl_3 i SnCl_4 ,



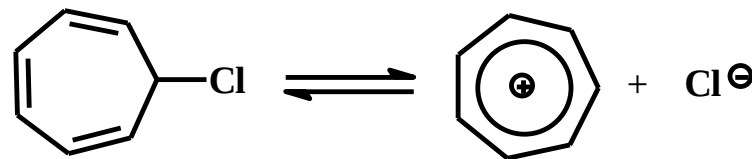
- jod, który reaguje poprzez jon jodoniowy



- związki podatne na jonizację:



halogenek trifenylometylu



1-chloro-2,4,6-cykloheptatrien

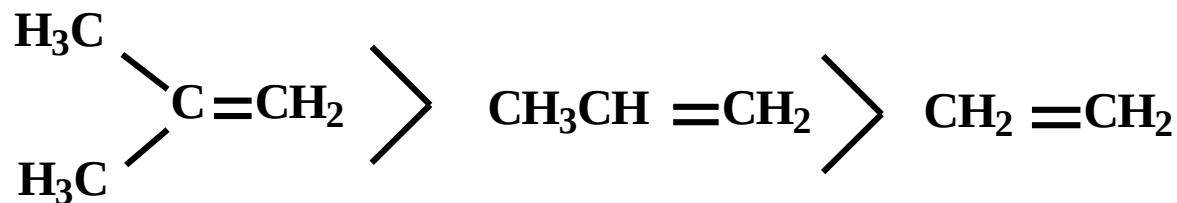
Mechanizm polimeryzacji kationowej

monomerów winylowych

Przyłączenie protonu lub karbokationu w etapie inicjowania polimeryzacji zachodzi zgodnie z regułą Markownikowa.



Szereg reaktywności monomerów winylowych



W podstawionych w pozycji *para* pochodnych styrenu, podstawniki aktywujące pierścień, zwiększają reaktywność monomeru:



Mechanizm polimeryzacji kationowej

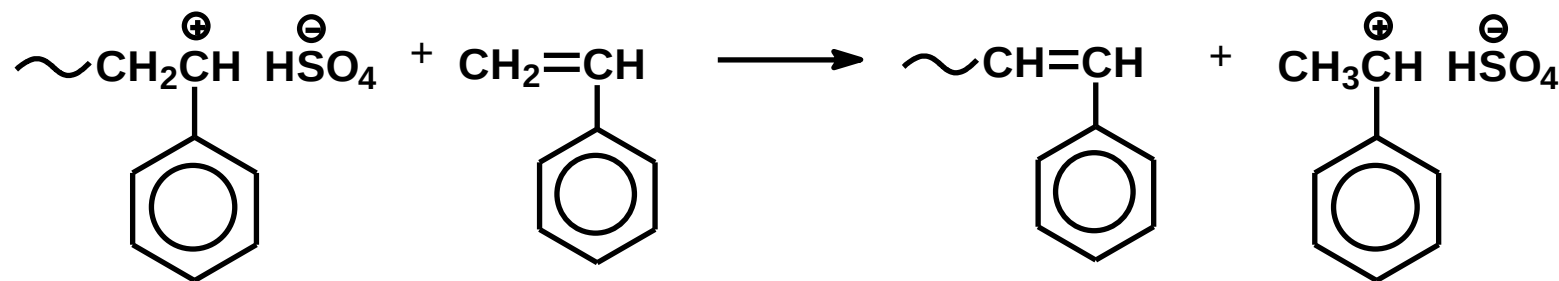
W procesie propagacji (**wzrost łańcucha**) czynnikiem determinującym szybkość jest trwałość nowo tworzącego się jonu, im trwalszy karbokation na końcach łańcucha, tym większa jest szybkość reakcji wzrostu łańcucha.

W przypadku reakcji rodnikowej zależność ta jest odwrotna im trwalszy rodnik, tym szybkość mniejsza.

Przenoszenie łańcucha

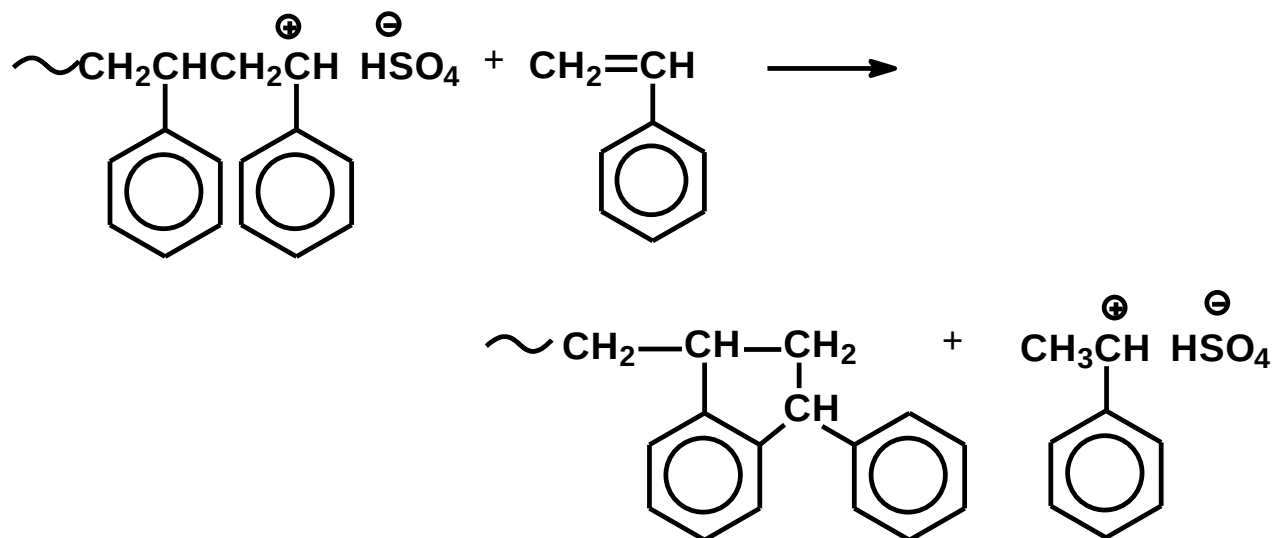
(Polimeryzacja styrenu katalizowana kw. siarkowym VI)

a) reakcja z monomerem

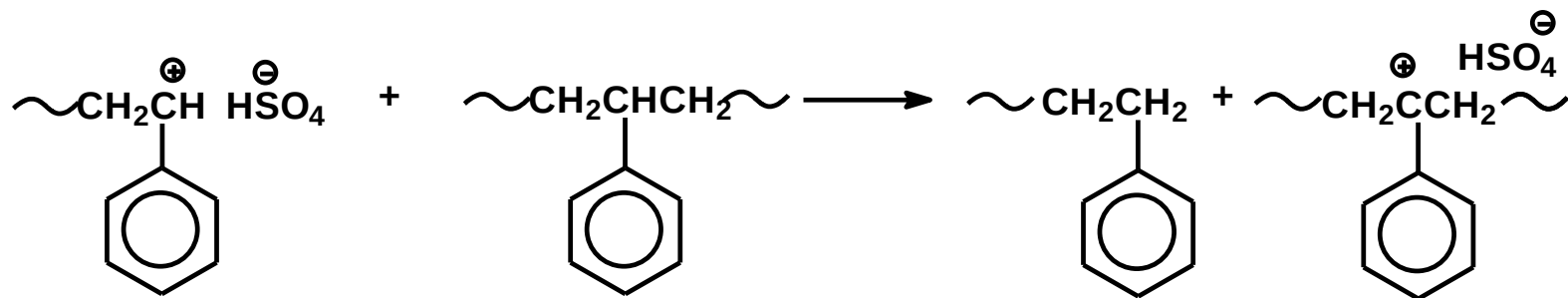


Mechanizm polimeryzacji kationowej

b) przez alkirowanie pierścienia:

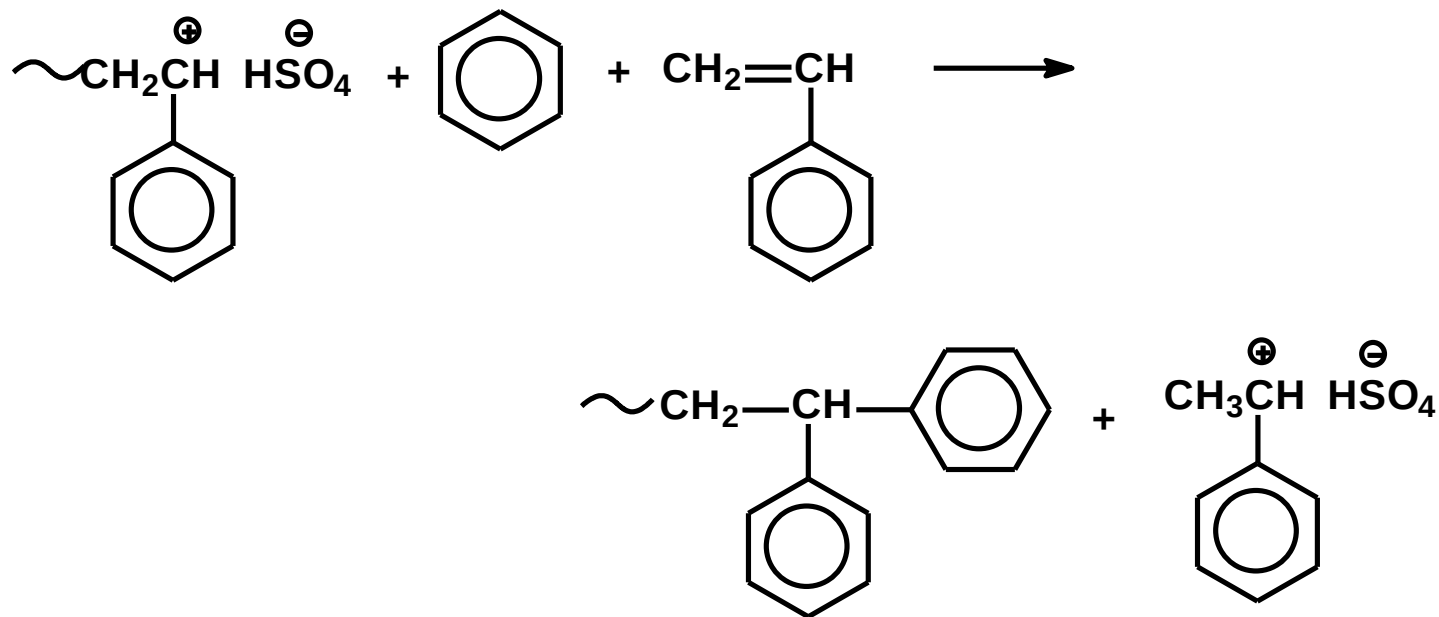


c) przez odszczepienie wodoru z łańcucha z utworzeniem jonu bardziej stabilnego



Mechanizm polimeryzacji kationowej

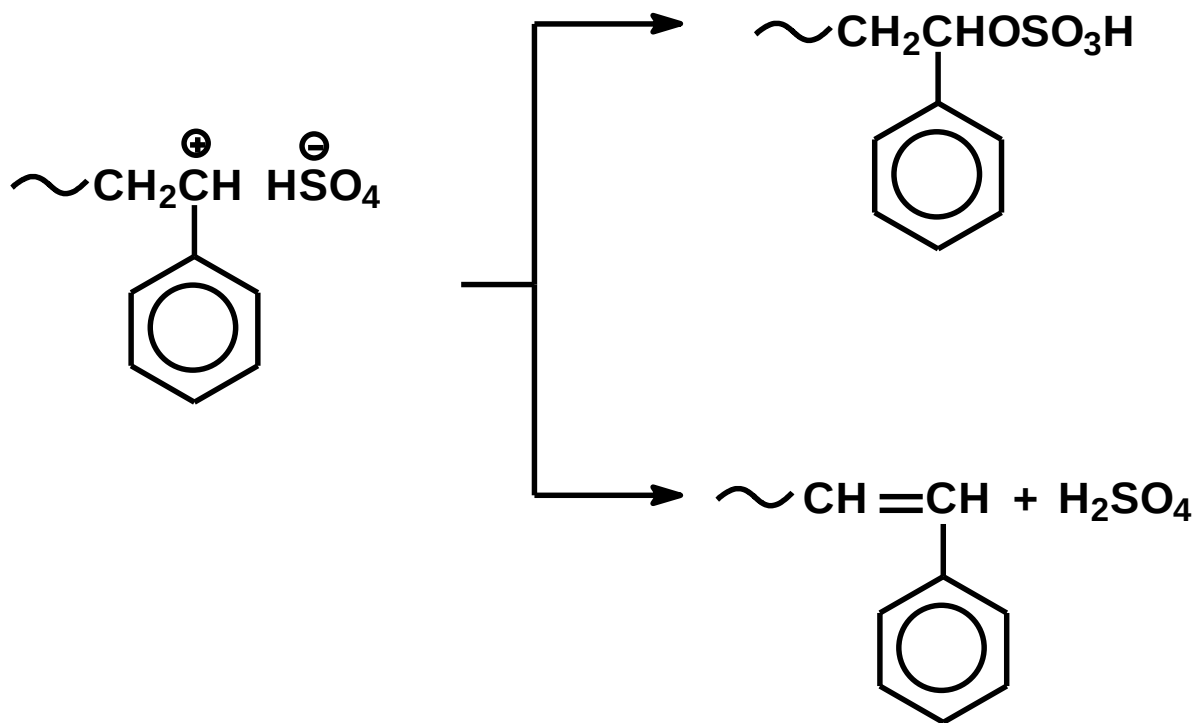
d) reakcja z rozpuszczalnikiem np. benzenem



Mechanizm polimeryzacji kationowej

Reakcje zakończenia łańcucha:

- połączenie karbokationowego końca łańcucha z przeciwjonem,



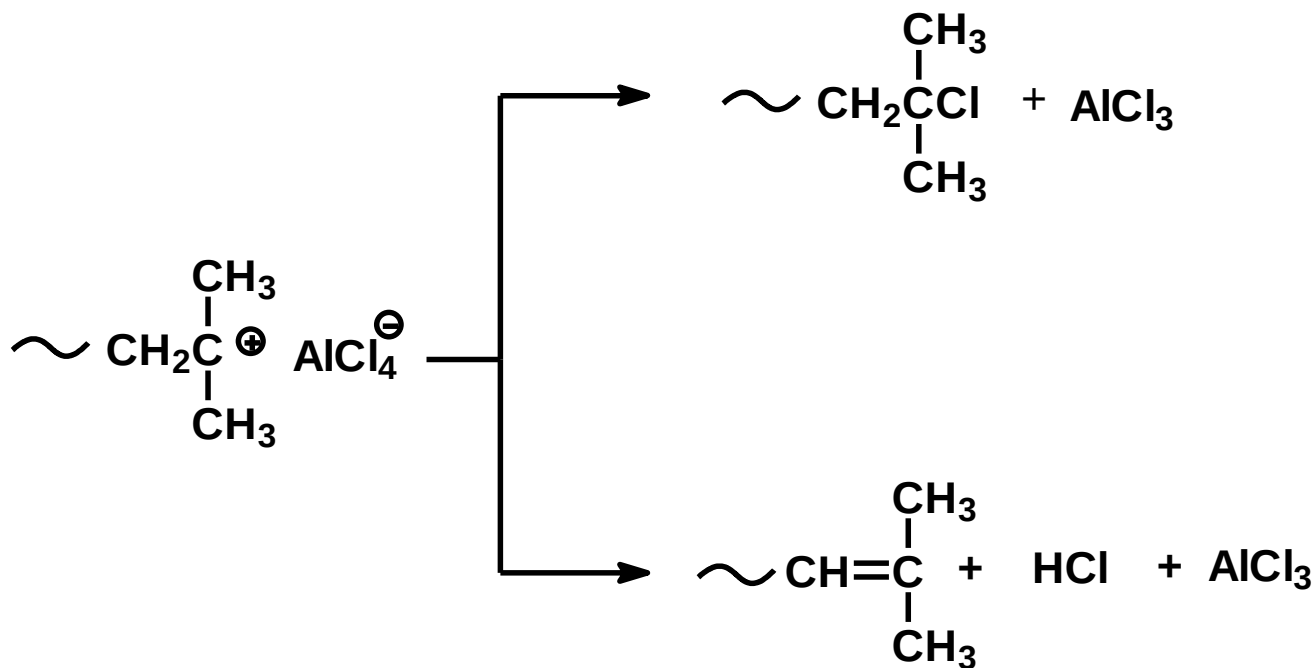
- eliminacja protonu z utworzeniem wiązania podwójnego
-

Mechanizm polimeryzacji kationowej

Reakcje zakończenia łańcucha:

Układ 2-metylopropen – chlorek glinu

- połączenie karbokationowego końca łańcucha z przeciwjonem

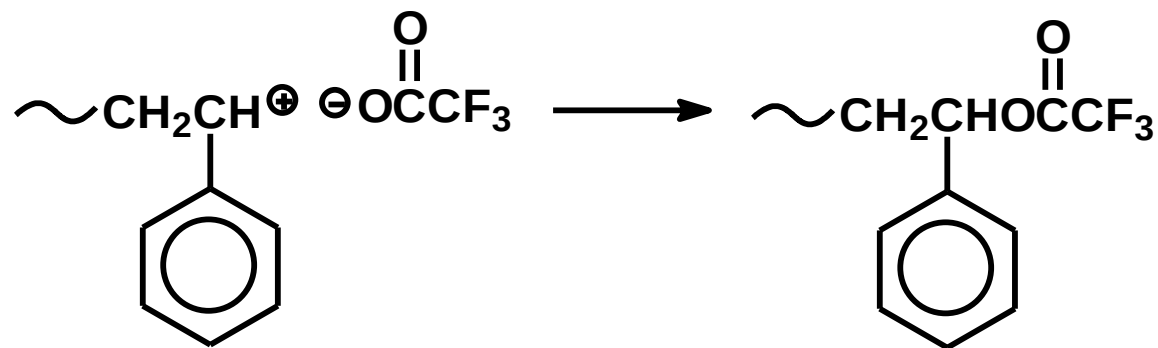


- eliminacja protonu z utworzeniem wiązania podwójnego

Mechanizm polimeryzacji kationowej

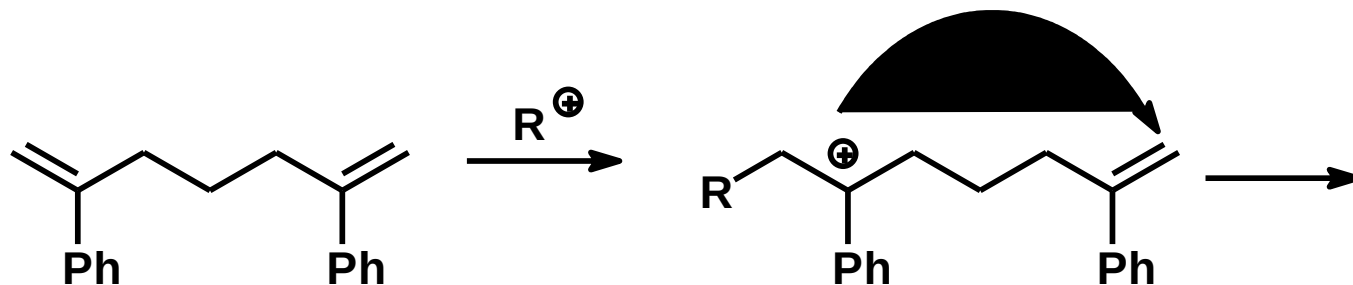
Reakcje zakończenia łańcucha:

Jednym z przykładów rzeczywistej reakcji zakończenia jest połączenie końca łańcucha i przeciwjonu w procesie polimeryzacji styrenu inicjowanej kwasem trifluorooctowym, w wyniku czego powstaje ester

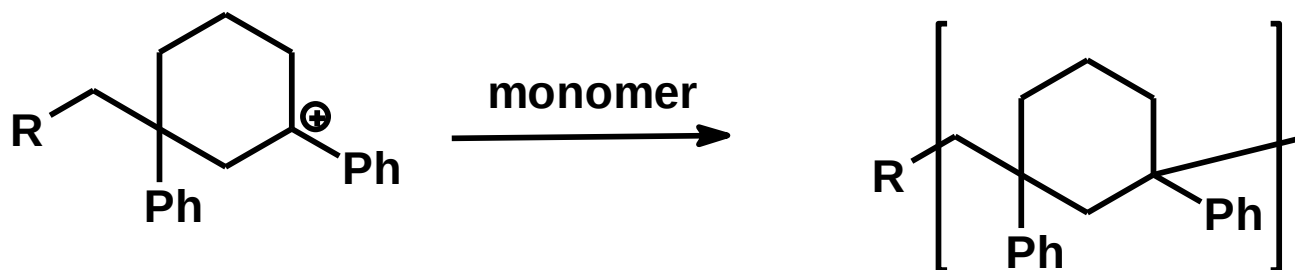


Mechanizm polimeryzacji kationowej

Niesprężone monomery dienowe mogą ulegać cyklopolimeryzacji kationowej.



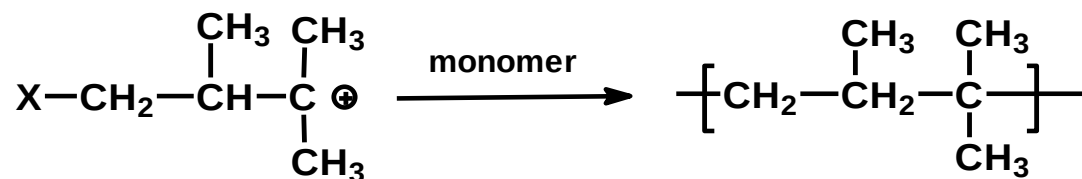
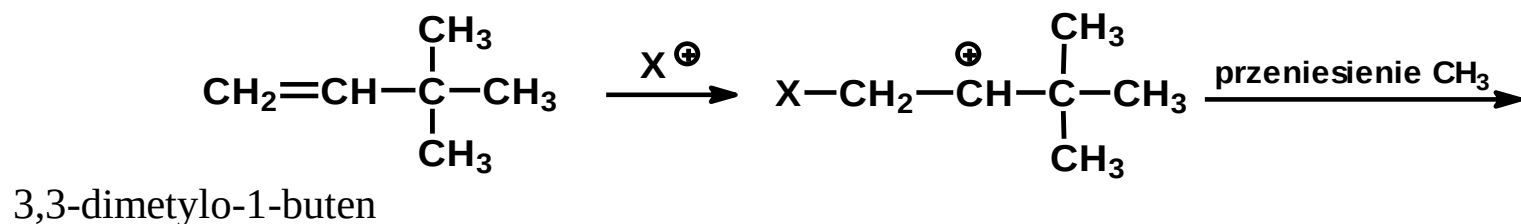
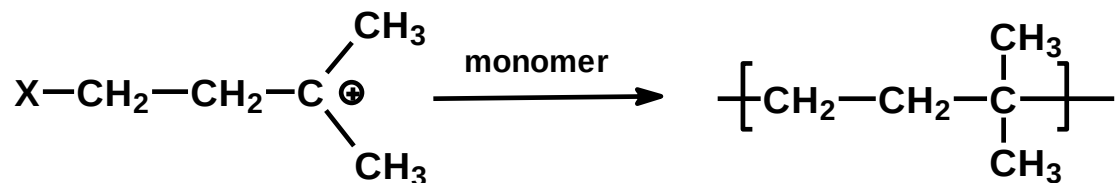
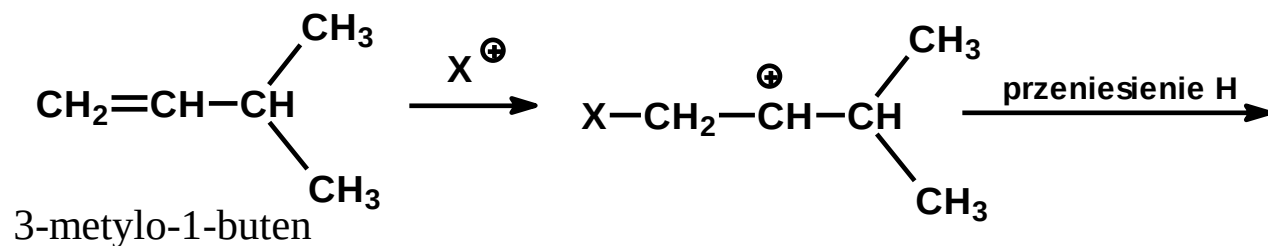
2,6-difenylo-1,6-heptadien



Mechanizm polimeryzacji kationowej

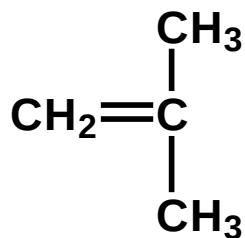
Izomeryzacja w polimeryzacji kationowej

Przegrupowanie karbokationów

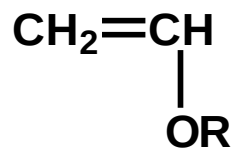


Monomery w polimeryzacji kationowej

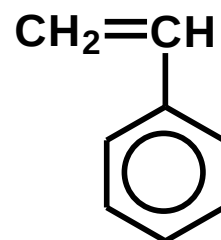
- monomery winylowe



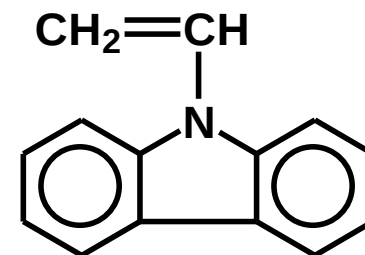
izobutylen



etry winylowe

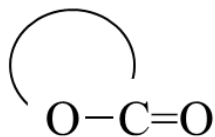


styren



N-winylokarbazol

- monomery heterocykliczne



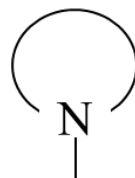
cykliczne
estry



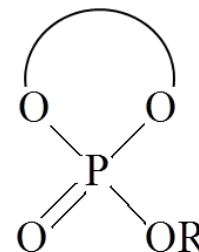
cykliczne
etry



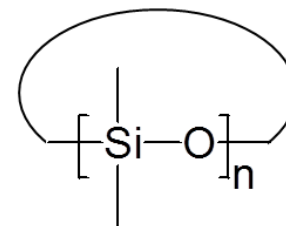
cykliczne
siarczki



cykliczne
iminy



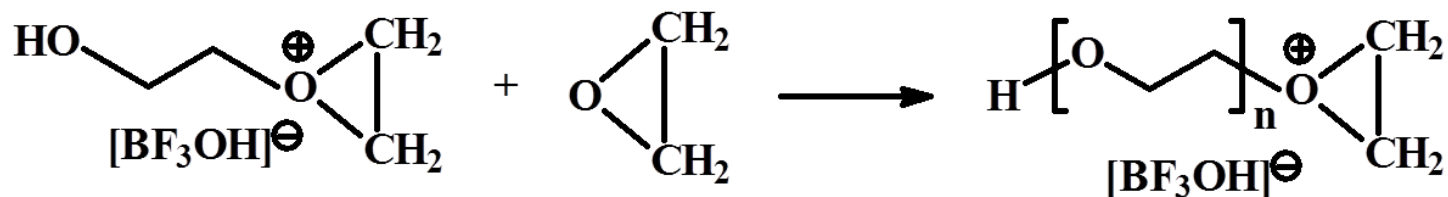
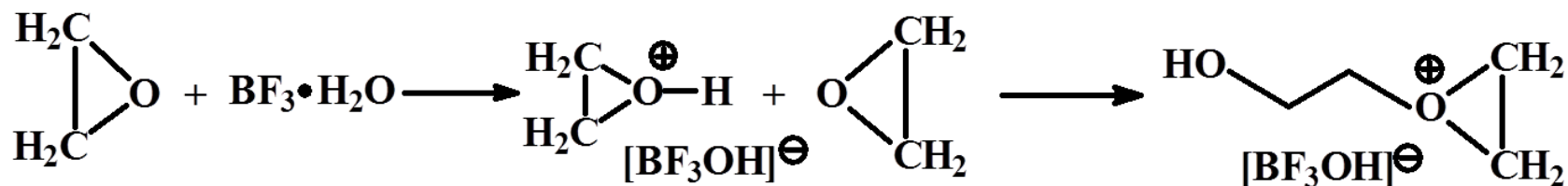
cykliczne
fosforany



cykliczne
siloksany

Polimeryzacja kationowa monomerów cyklicznych z otwarciem pierścienia

Polimeryzacja tlenku etylenu wobec fenolanu sodu



małe masy cząsteczkowe

KINETYKA POLIMERZACJI KATIONOWEJ

Szybkość polimeryzacji kationowej – algebraiczna suma szybkości

$$R_i + R_p + R_t$$

Szybkość inicjowania

$$R_i = k_i [\text{Kat}][\text{M}] \quad (\text{mol} * \text{dm}^{-3} * \text{s}^{-1})$$

k_i – stała szybkości reakcji inicjowania ($\text{mol}^{-1} * \text{dm}^3 * \text{s}^{-1}$)

$[\text{Kat}]$ – stężenie katalizatora lub jego kompleksu z koinicjatorem ($\text{mol} * \text{dm}^{-3}$)

$[\text{M}]$ – stężenie monomeru ($\text{mol} * \text{dm}^{-3}$)

Szybkość wzrostu łańcuchów (propagacji)

$$R_p = k_p [\text{M}^+][\text{M}] \quad (\text{mol} * \text{dm}^{-3} * \text{s}^{-1})$$

k_p – stała szybkości wzrostu łańcucha ($\text{mol}^{-1} * \text{dm}^3 * \text{s}^{-1}$)

$[\text{M}^+]$ – stężenie makrojonów ($\text{mol} * \text{dm}^{-3}$)

$[\text{M}]$ – stężenie monomeru ($\text{mol} * \text{dm}^{-3}$)

KINETYKA POLIMERIZACJI KATIONOWEJ

Szybkość zakończenia łańcuchów

$$R_t = k_t [M^+] \quad (\text{mol} * \text{dm}^{-3} * \text{s}^{-1})$$

k_t – stała szybkości zakończenia łańcucha ($\text{mol}^{-1} * \text{dm}^3 * \text{s}^{-1}$)

$[M^+]$ – stężenie makrojonów ($\text{mol} * \text{dm}^{-3}$)

W stanie równowagi stacjonarnej

$$R_i = R_t$$

$$k_i [\text{Kat}] [M] = k_t [M^+] \quad [M^+] = k_i / k_t [\text{Kat}] [M]$$

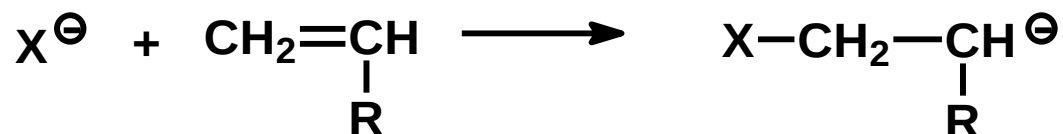
Szybkość polimeryzacji kationowej = szybkość konsumpcji monomeru =
szybkość propagacji

$$R_p = - d[M] / dt = k_p [M^+] [M]$$

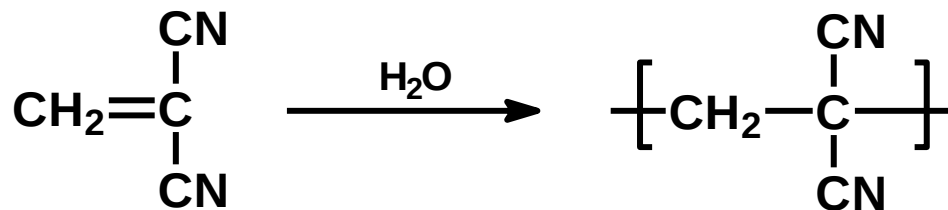
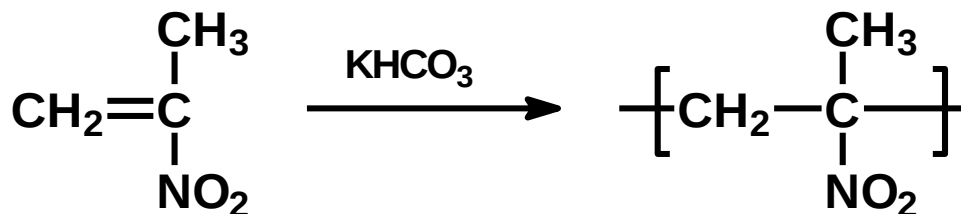
$$R_p = k_i k_p / k_t [\text{Kat}] [M]^2 \quad (\text{mol} * \text{dm}^{-3} * \text{s}^{-1})$$

POLIMERYZACJA ANIONOWA

Wzrastający łańcuch jest **karboanionem**, inicjowanie następuje pod wpływem związków, które ulegają nukleofilowemu przyłączeniu do monomeru



Najbardziej podatne na polimeryzację anionową są monomery zawierające grupy zdolne do stabilizacji karboanionu poprzez **efekt rezonansowy** lub **indukcyjny**, np. grupa nitrowa, cyjanowa, karboksylowa, winylowa i fenyłowa



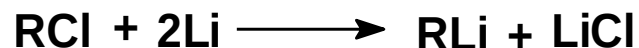
POLIMERYZACJA ANIONOWA

Katalizatory

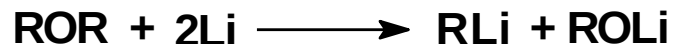
1) katalizatory reagujące przez przyłączenie jonu ujemnego (związki metaloorganiczne)

a) litowców (np. butylolit)

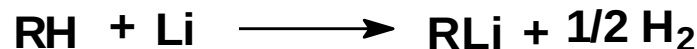
b) powstające w reakcji między metalem i związkami fluorowców:



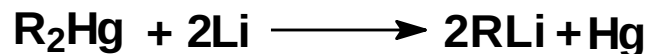
c) powstające w reakcji między metalem i eterami



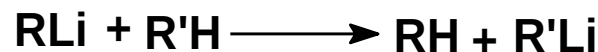
d) powstające w reakcji między metalem a węglowodorami zawierającymi ruchliwy atom wodoru



e) powstające w reakcji z innymi związkami metaloorganicznymi (organicznymi związkami rtęci)



f) powstające w reakcji wymiany pomiędzy związkami metaloorganicznymi

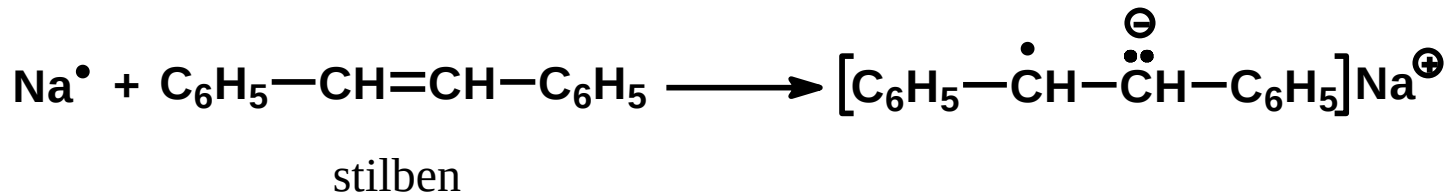
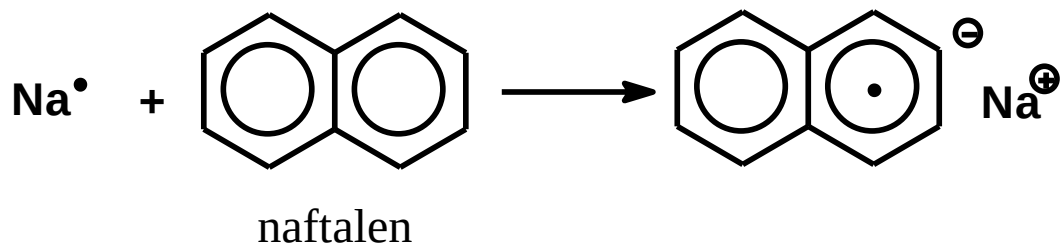


POLIMERYZACJA ANIONOWA

2) katalizatory, dzięki którym zachodzi przeniesienie elektronu

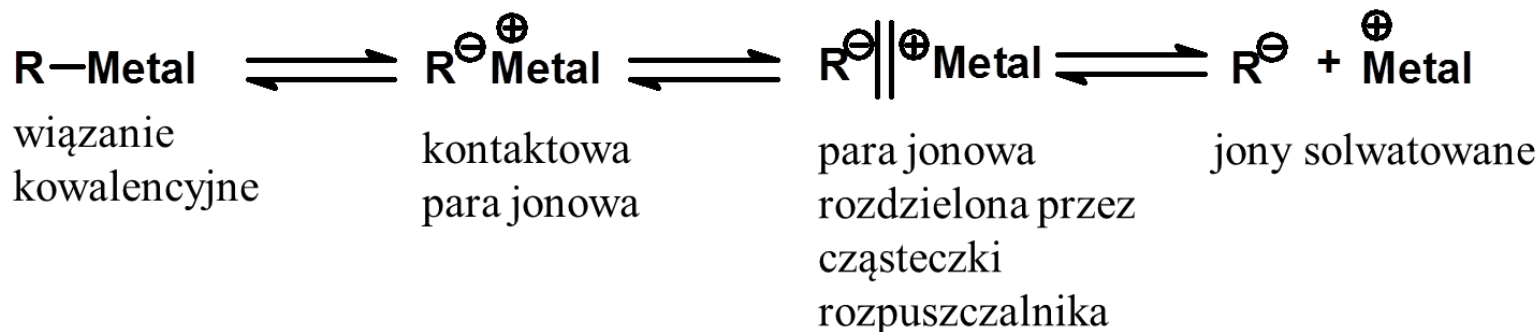
a) metale alkaliczne (można stosować jako roztwory np. w ciekłym amoniaku lub niektórych eterach, albo zawiesiny w rozpuszczalnikach obojętnych)

b) kompleksy metali alkalicznych ze związkami nienasyconymi

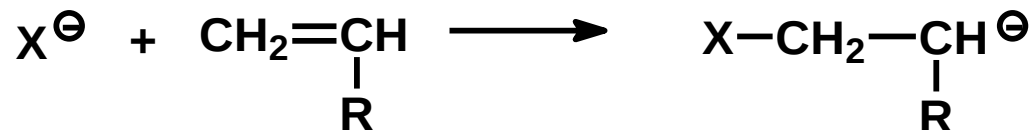


Mechanizm polimeryzacji anionowej

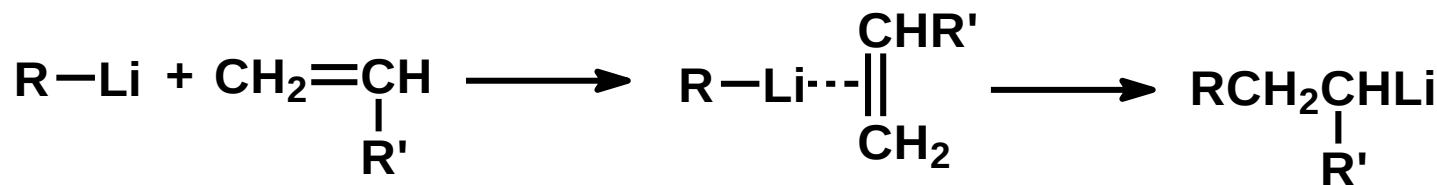
Mechanizm inicjowania zależy od typu użytego katalizatora



Mechanizm polimeryzacji polega na prostym przyłączeniu anionu do monomeru



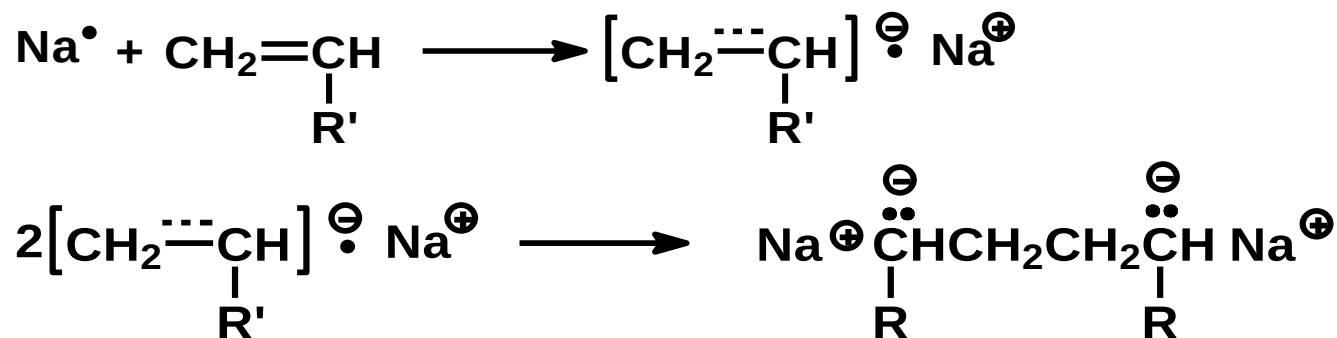
W rozpuszczalnikach niepolarnych, występuje silna asocjacja jonów, pierwszym etapem jest reakcja tworzenia kompleksów π



Mechanizm polimeryzacji anionowej

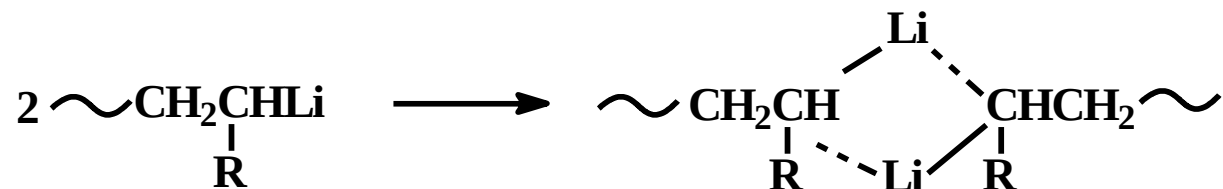
Inicjowanie przez przeniesienie elektronu

W czasie reakcji powstaje anionorodnik, a następnie w wyniku połączenia rodników tworzy się dwuanion.



Niezależnie od procesu inicjowania przebieg reakcji wzrostu komplikuje obecność przeciwnjonu.

W przypadku polimeryzacji inicjowanej litem lub związkami litoorganicznymi dalsze komplikacje są wynikiem tendencji końców łańcucha do asocjowania ze sobą.



Mechanizm polimeryzacji anionowej

W polimeryzacji anionowej reakcje **zakończenia łańcucha** lub **przeniesienia łańcucha** występują **rzadko**, o ile doskonale zabezpieczymy środowisko reakcji przed takimi zanieczyszczeniami jak woda czy dwutlenek węgla, które gwałtownie reagują z karboanionem.

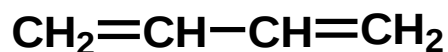
Polimery posiadające reaktywne grupy końcowe nazywamy **polimerami żyjącymi**

Możliwymi reakcjami zakończenia łańcucha są:

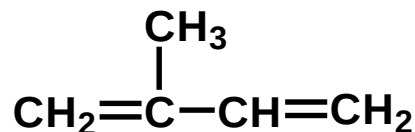
- eliminacja jonu wodorowego (utworzenie wiązania nienasyconego na końcu łańcucha)
 - przeniesienie protonu z rozpuszczalnika, monomeru lub cząsteczki polimeru
 - izomeryzacja do nieaktywnego jonu
 - nieodwracalna reakcja końca łańcucha z monomerem lub rozpuszczalnikiem.
-

Monomery w polimeryzacji anionowej

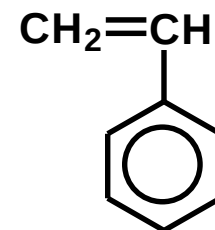
- dieny i monomery winylowe niepolarne



butadien

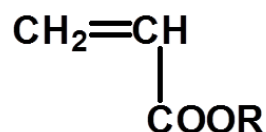


izopren

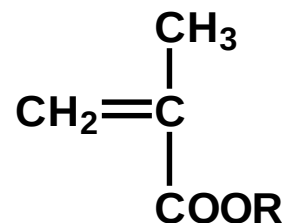


styren

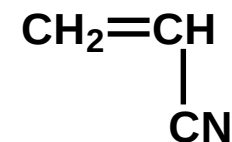
- monomery winylowe polarne



akrylany



metakrylany



akrylonitryl

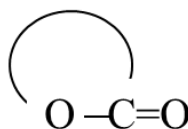
- monomery heterocykliczne



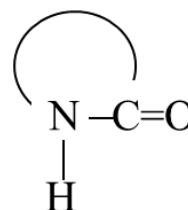
cykliczne
etery



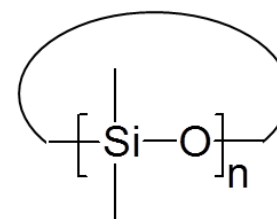
cykliczne
siarczki



cykliczne estry
– laktony



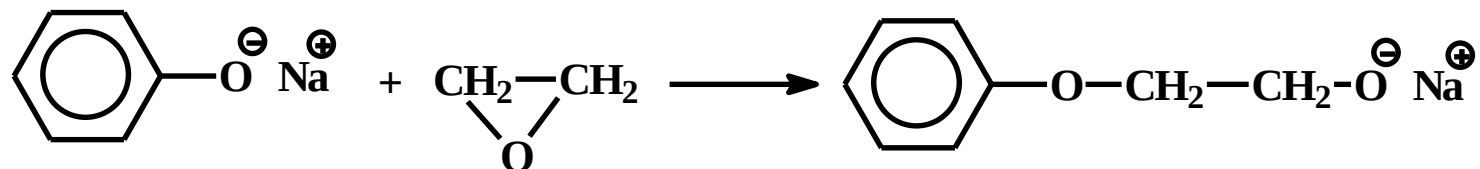
cykliczne amidy
– laktamy



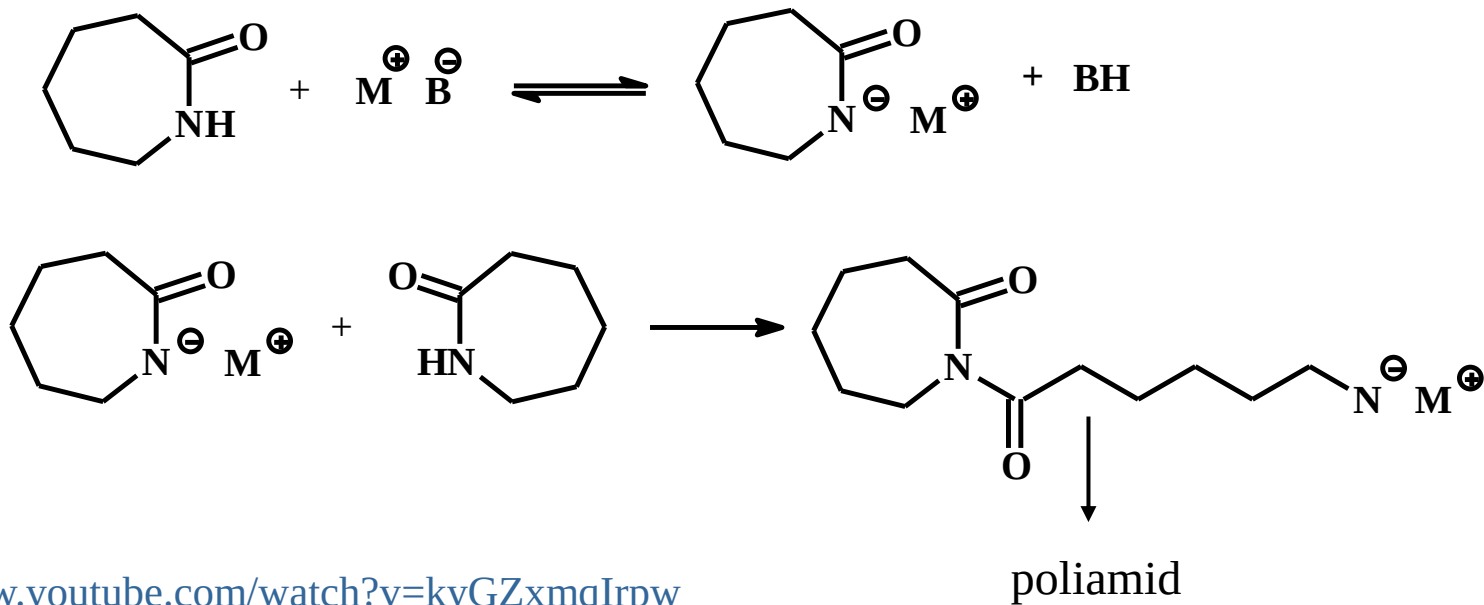
cykliczne
siloksany

Polimeryzacja anionowa monomerów cyklicznych z otwarciem pierścienia

Polimeryzacja tlenku etylenu wobec fenolanu sodu

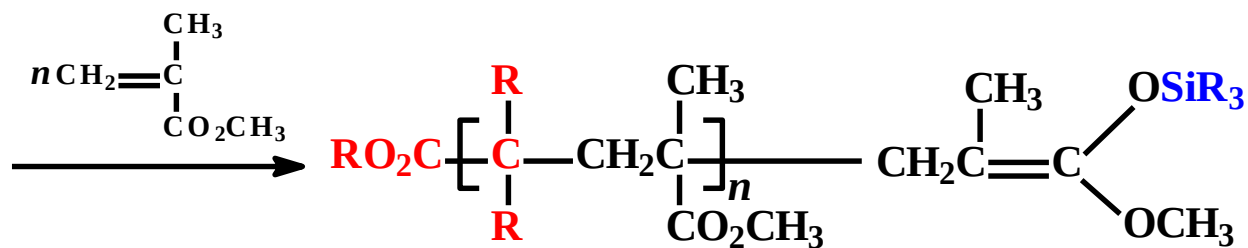
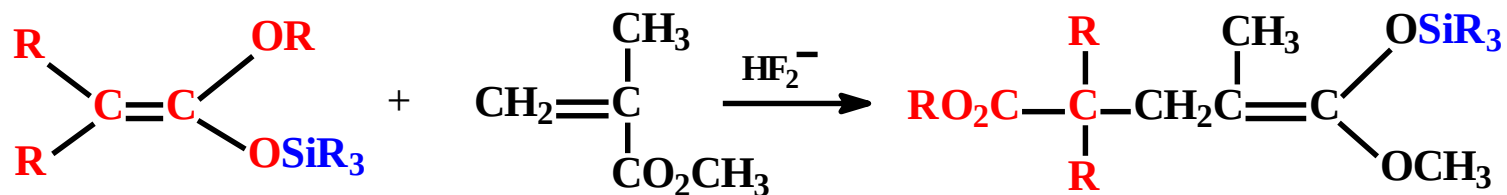


Polimeryzacja laktamów (kaprolaktamu) wobec soli metali alkalicznych



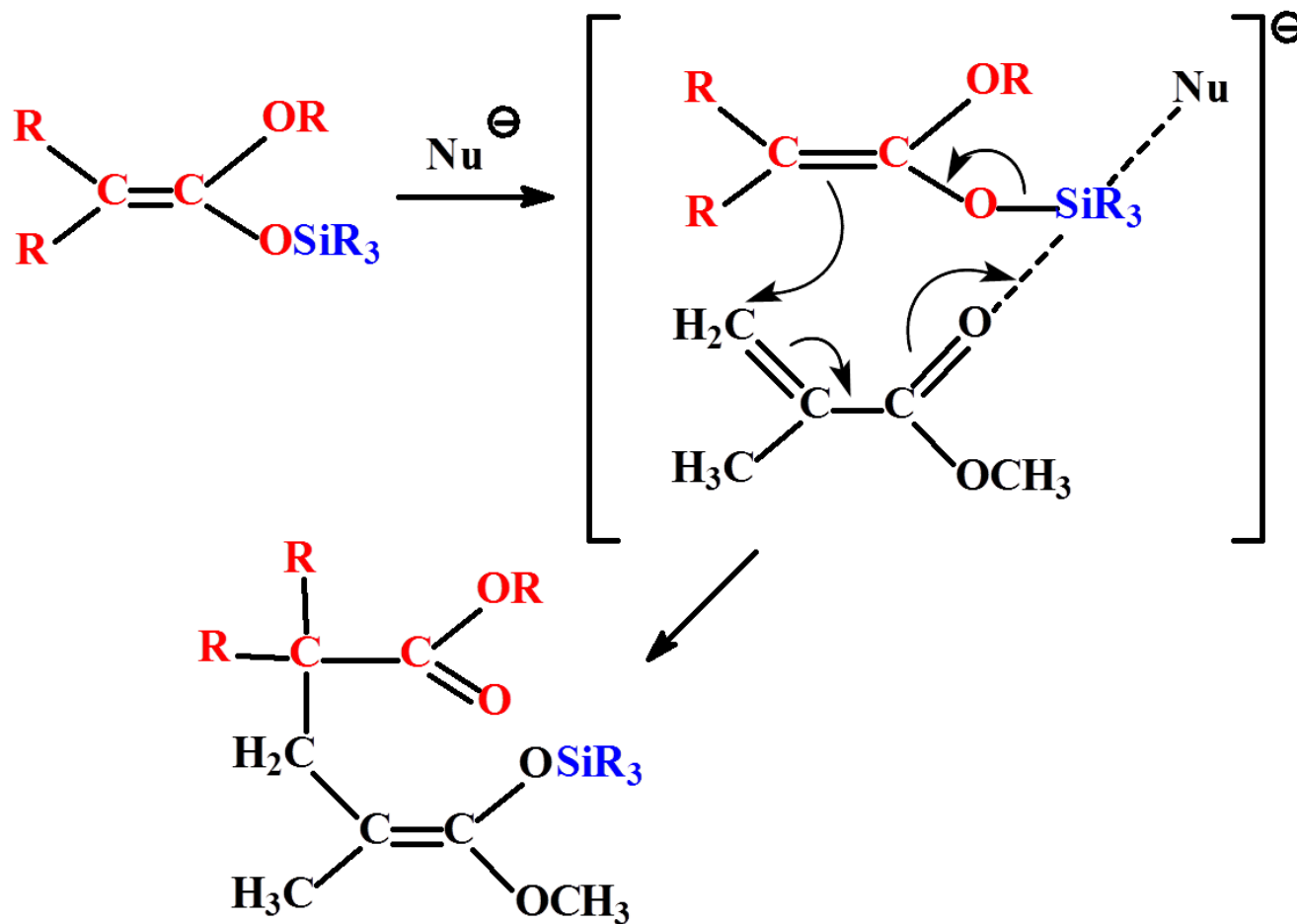
POLIMERYZACJA ANIONOWA

Polimeryzacja przeniesienia grupy (*Group Transfer Polymerization* – GTP)



Polimeryzacja przeniesienia grupy

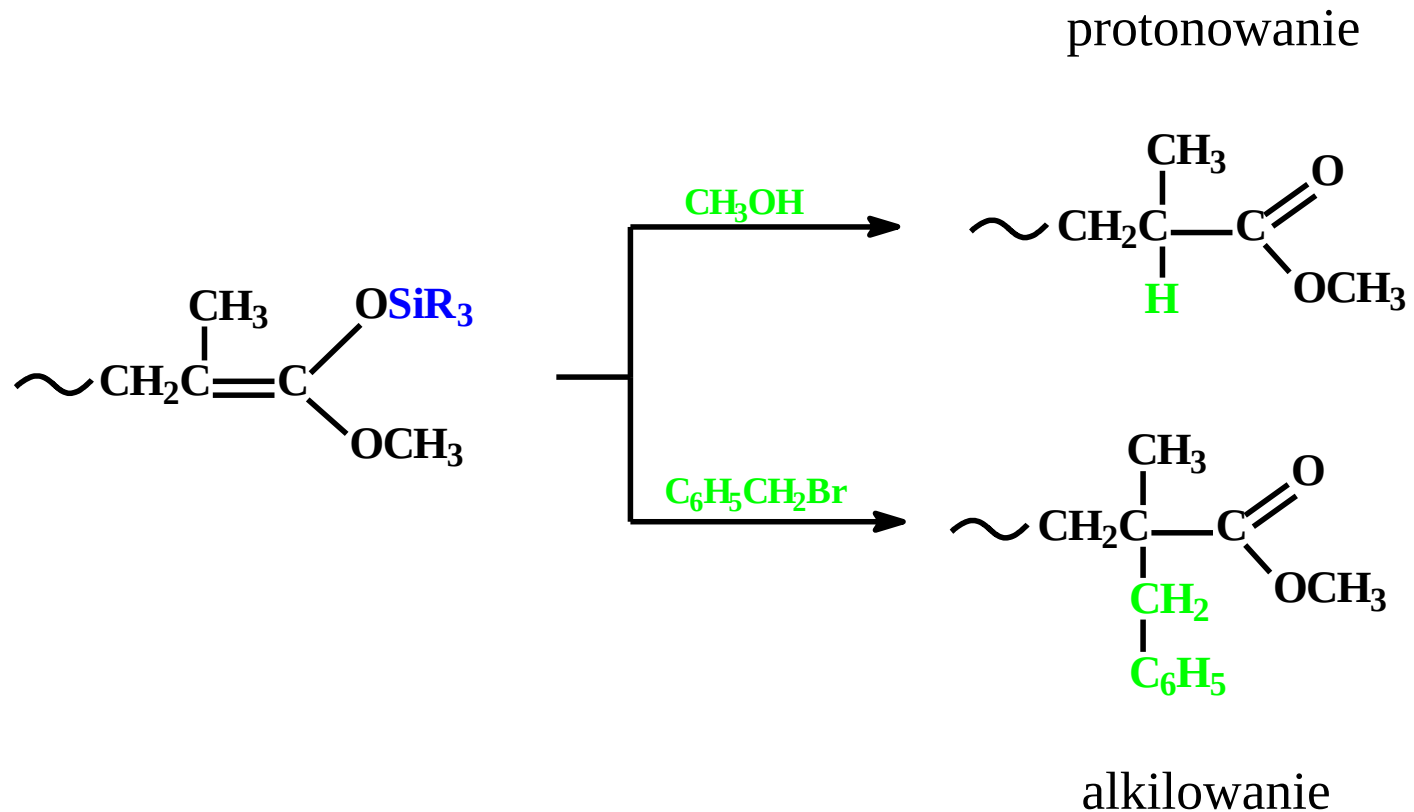
(*Group Transfer Polymerization – GTP*)



Polimeryzacja przeniesienia grupy

(*Group Transfer Polimerization – GTP*)

Polimeryzacja może być zakończona poprzez usunięcie katalizatora, protonowanie lub alkilowanie



WARTO ZOBACZYĆ:

<https://www.youtube.com/watch?v=o7TQagAukjE>

<https://www.youtube.com/watch?v=kyGZxmqlrpw>

POLIMERYZACJA KOORDYNACYJNA

Proces katalityczny:

- tworzą się związki koordynacyjne pomiędzy katalizatorem a monomerem
- tworzą się polimery taktyczne - stereoregularne

Polimeryzacji koordynacyjnej ulegają:

MONOMERY:

- etylen, acetylen i jego pochodne
- α -olefiny
- styren i monomery -winyloaromatyczne
- diolefiny
- dieny skumulowane i sprzężone
- cykloolefiny
- cykloalkiny

KATALIZATOR

związki metali przejściowych

- heterocykliczne np. tlenki i siarczki olefin,
- heteronienasycone laktony i aldehydy

związki metali grup głównych i
pobocznych układu okresowego
pierwiotków

POLIMERYZACJA KOORDYNACYJNA

Typy katalizatorów:

- katalizatory Zieglera –Natty
- zredukowane tlenki metali
- katalizatory alfinowe (otrzymywane ze związków sodu)

Katalizatory Zieglera-Natty to połączenia związku metalu przejściowego, należącego do grup IV-VIII oraz związku organicznego metalu grup I-III układu okresowego.

Związek metalu przejściowego uważany jest za **katalizator**, a związek metaloorganiczny za **kokatalizator**.

Katalizatory: tlenohalogenki tytanu, wanadu, chromu, molibdenu lub cyrkonu.

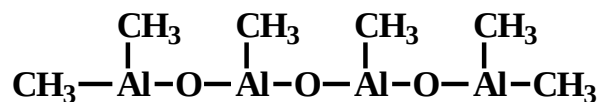
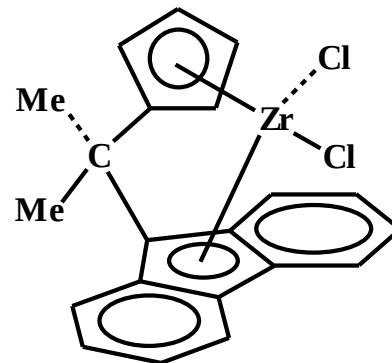
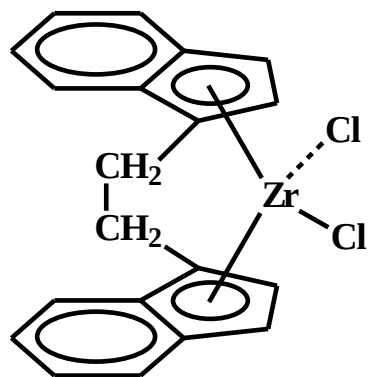
Kokatalizatory: wodorki, alkilowe i aryłowe związki metali takich jak glin, lit, cynk, cyna, kadm, beryl i magnez.

Typowe kat. Z-N: trójhalegenki i czterohalegenki tytanu z trialkiloglinem.

POLIMERYZACJA KOORDYNACYJNA

Katalizatory Zieglera –Natty:

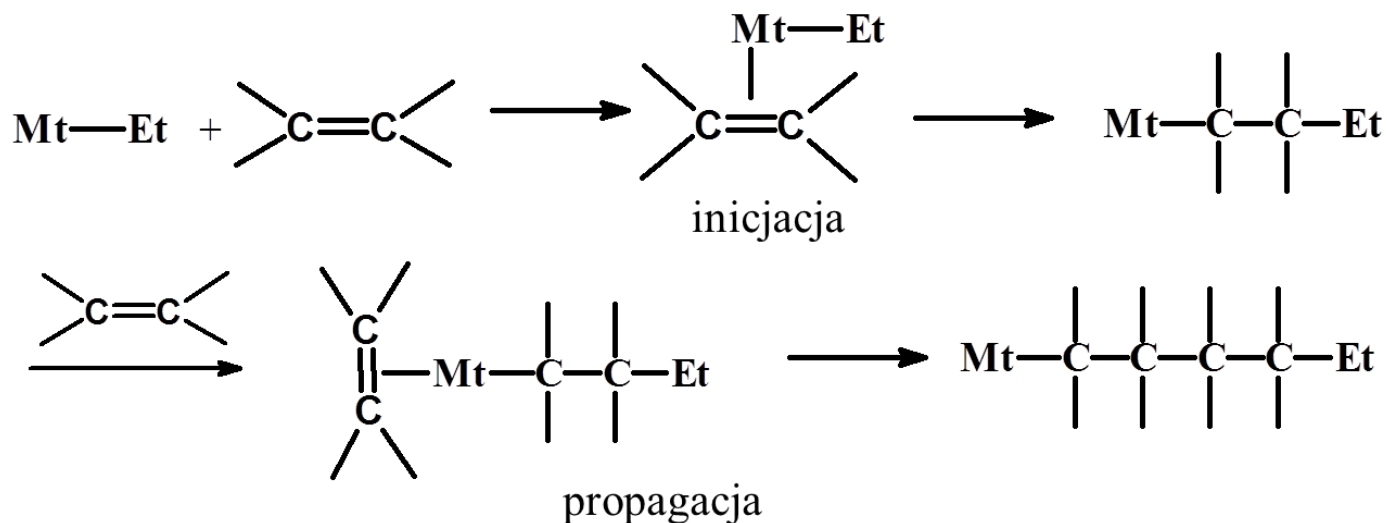
- katalizatory heterogeniczne (przemysłowe katalizatory I, II i III typu)
 - bez nośnika
 - na nośnikach (tlenki i chlorki; Al_2O_3 , SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, MgO , ZnO , MgCl_2 , polimery organiczne)
- katalizatory homogeniczne
 - związek wanadu-aktywator alkiloglinowy ($\text{VCl}_4\text{-AlR}_3(\text{AlR}_2\text{Cl})$)
 - metallocen-alkiloaluminoksan (Zr , Ti , Co , Fe , Ni , Os , Pd , Ru)



alkiloaluminoksan

POLIMERYZACJA KOORDYNACYJNA

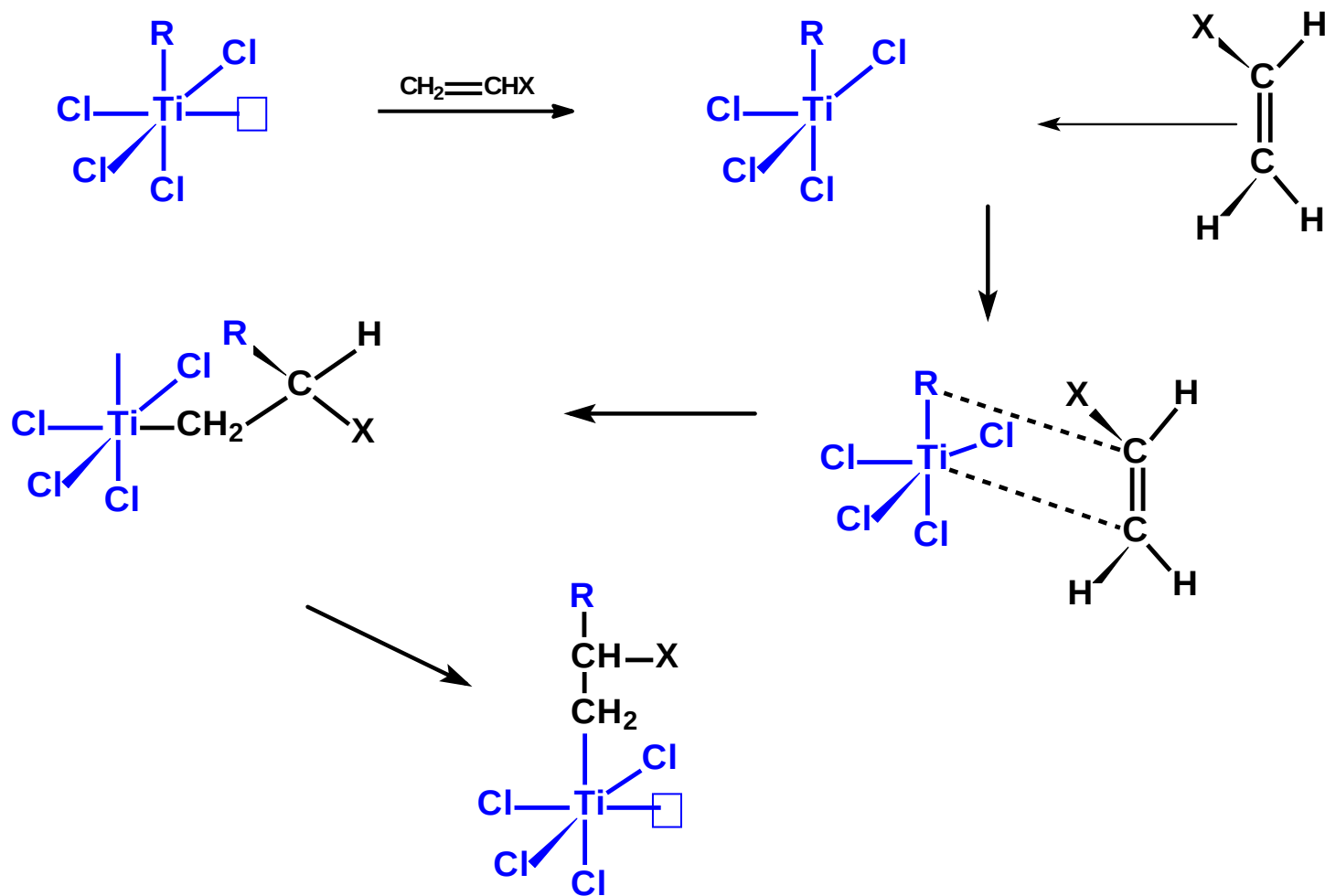
Mechanizm polimeryzacji



- oddziaływanie wiązania π monomeru z metalem przejściowym
 - obecność w katalizatorze - metalu przejściowym podstawnika inicjującego (H , wiązanie aktywne typu $\text{Mt}-\text{C}$ lub rzadziej heteroatom)
-

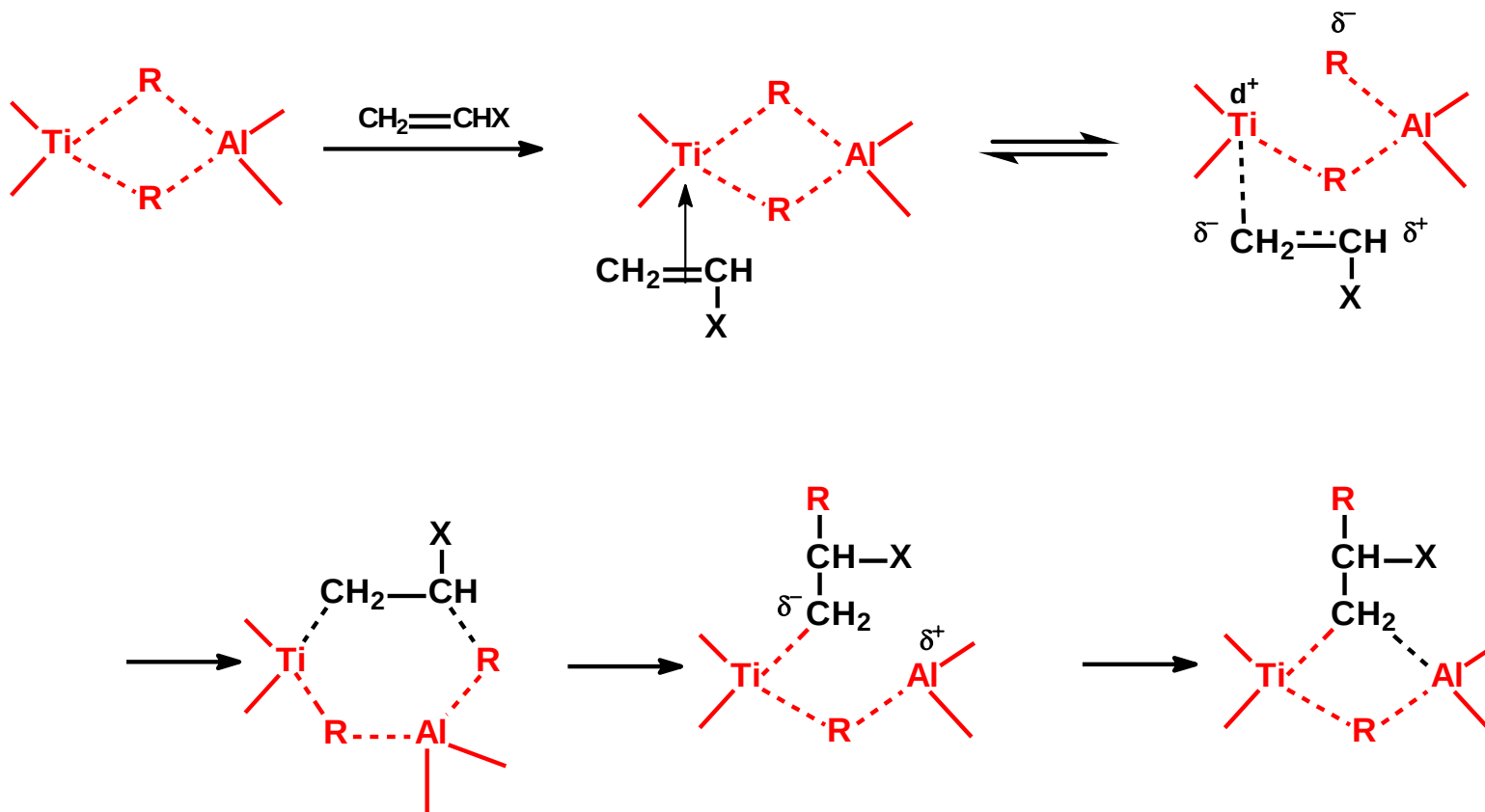
Mechanizm polimeryzacji Zieglera-Natty

- mechanizm jednometaliczny



Mechanizm polimeryzacji Zieglera-Natty

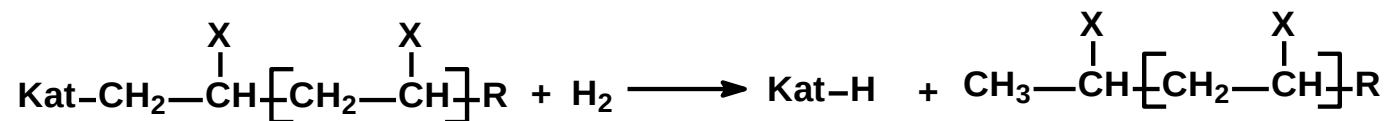
- mechanizm dwumetaliczny



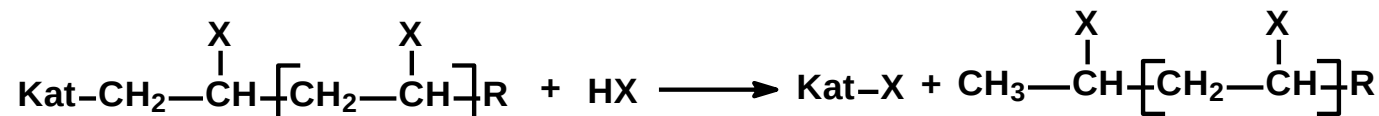
Mechanizm polimeryzacji Zieglera-Natty

Za etap zakończenia można uważać następujące reakcje:

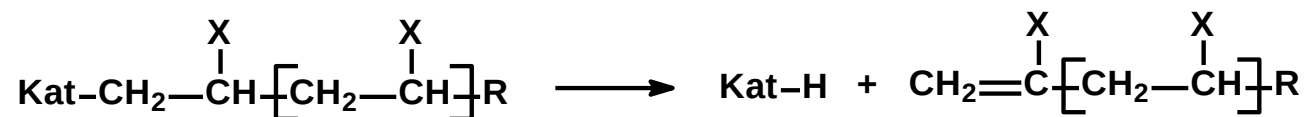
przyłączenie wodoru



przyłączenie związków zawierających aktywne atomy wodoru



przeniesienie jonu wodorkowego.



SPOSOBY WYTWARZANIA POLIETYLENU W PRZEMYŚLE:

1. procesy wysokociśnieniowe
2. procesy Zieglera
3. proces Phillipsa
4. proces firmy Standard Oil (Indiana)

Katalizatory tlenkowe

Proces	Katalizator	Ciśnienie MPa	Temp. °C	Gęstość produktu g/cm ³
Phillipsa	5% CrO ₃ w drobnoziarnistej mieszaninie tlenków krzemu i glinu	1,5-3,5	130-160	0,96
Standard Oil	MoO ₃ na nośniku z promotorami w postaci metali Na, Ca lub ich wodorków	4,0-8,0	230-270	0,96

POLIMERYZACJA KOORDYNACYJNA

Zalety katalizatorów Zieglera-Natta:

Polimeryzacja katalizatorami homogenicznymi Z-N wąski rozkład mas cząsteczkowych $M_w/M_n = 1,1-3,0$

Polimeryzacja katalizatorami homogenicznymi Z-N szeroki rozkład mas cząsteczkowych $M_w/M_n = 5-20$

- duża szybkość polimeryzacji olefin i dienów w łagodnych warunkach,
 - szybkość polimeryzacji zależy od stężenia prekatalizatora, a nie dodawanego aktywatora,
 - tworzą się polimery o budowie taktycznej (izotaktycznej i syndiotaktycznej)
 - budowa taktyczna polidienów zależy od składu chemicznego katalizatora i jego struktury
-

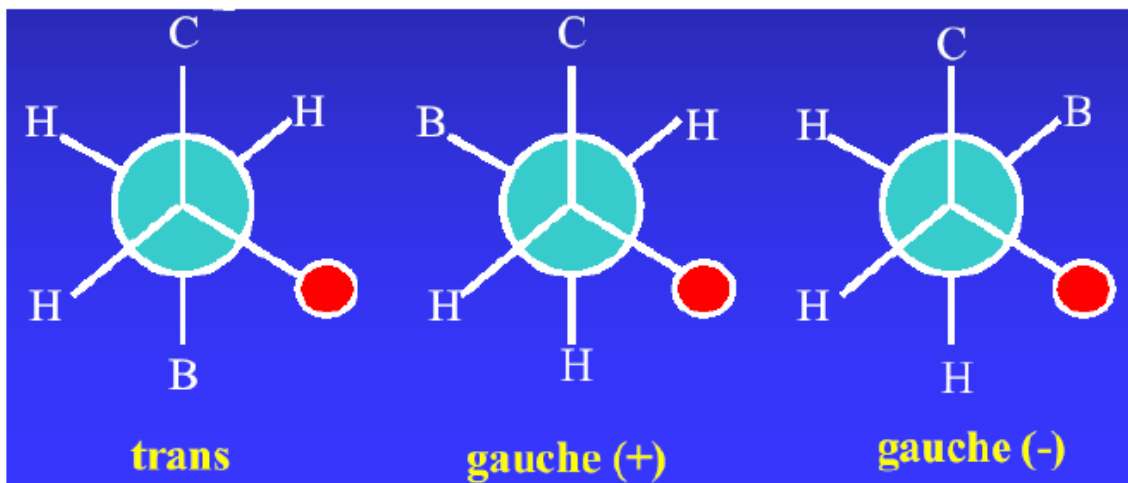
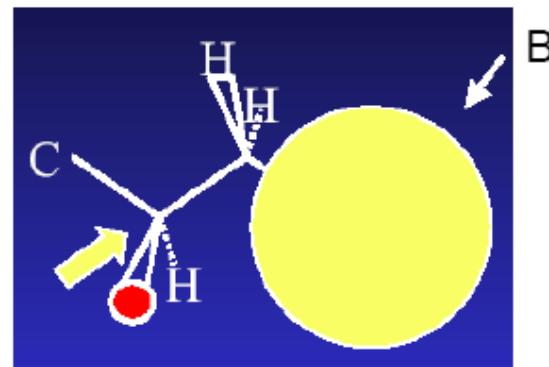
IZOMERIA W POLIMERACH

Dwie cząsteczki są **izomerami**, jeżeli są zbudowane **z tych samych typów atomów**, ale **inaczej ułożonych w przestrzeni**.

- Izomeria sekwencyjna
 - Stereoizomeria (w polimerach winylowych)
 - Izomeria strukturalna (w polidienach)
-

IZOMERIA W POLIMERACH

Projekcja Newmana wiązania C-C

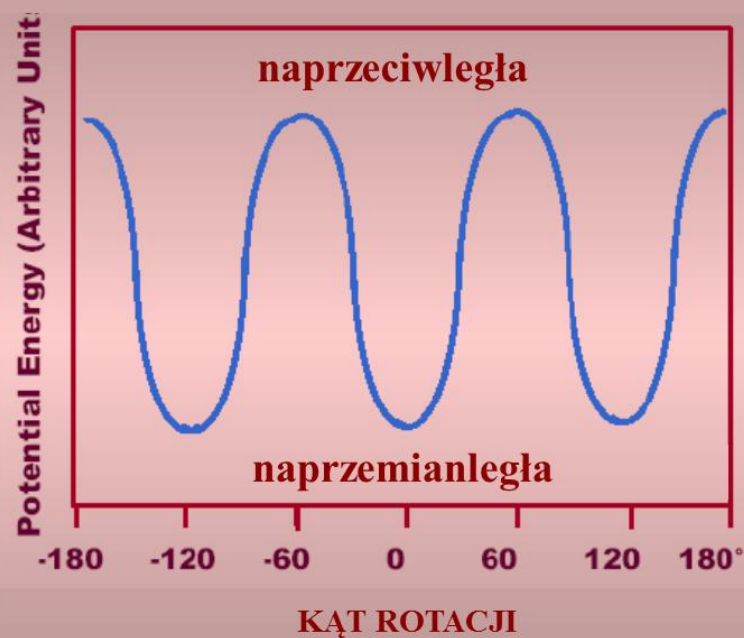
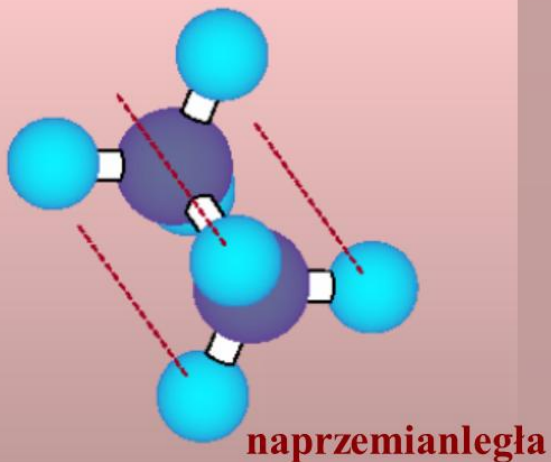
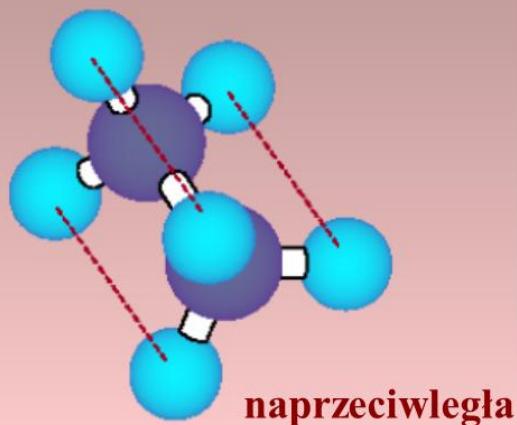


**naprzemianległa
(antiperiplanarna)**

**synklinalna
(ukośna typu gauche)**

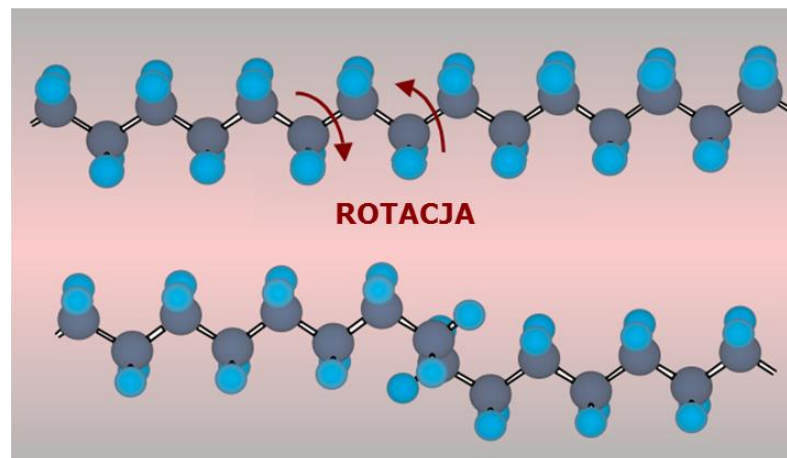
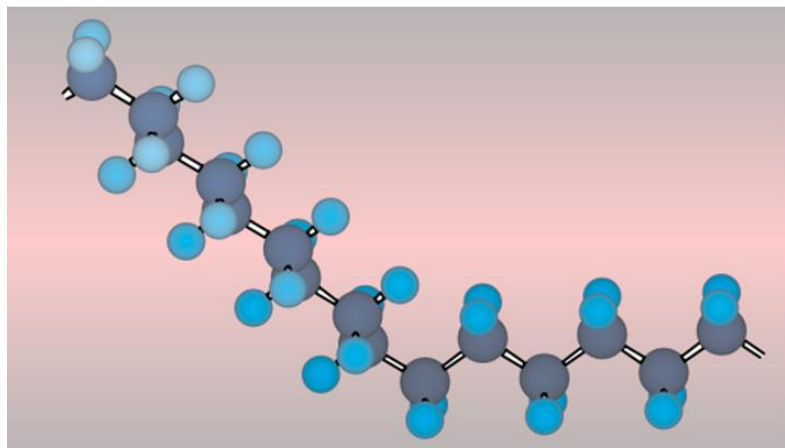
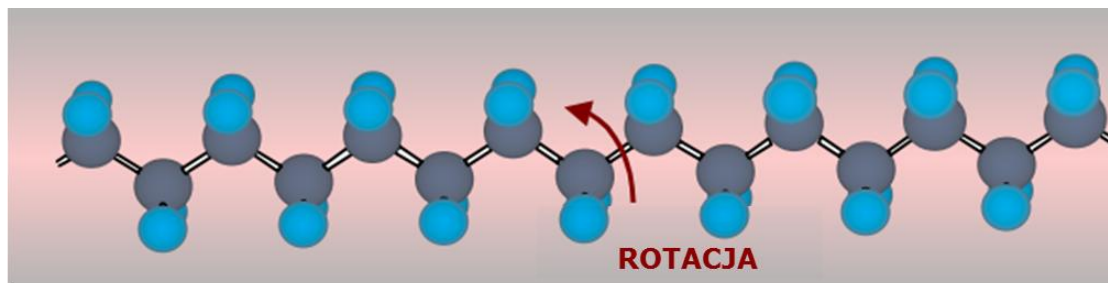
IZOMERIA W POLIMERACH

KONFORMACJE



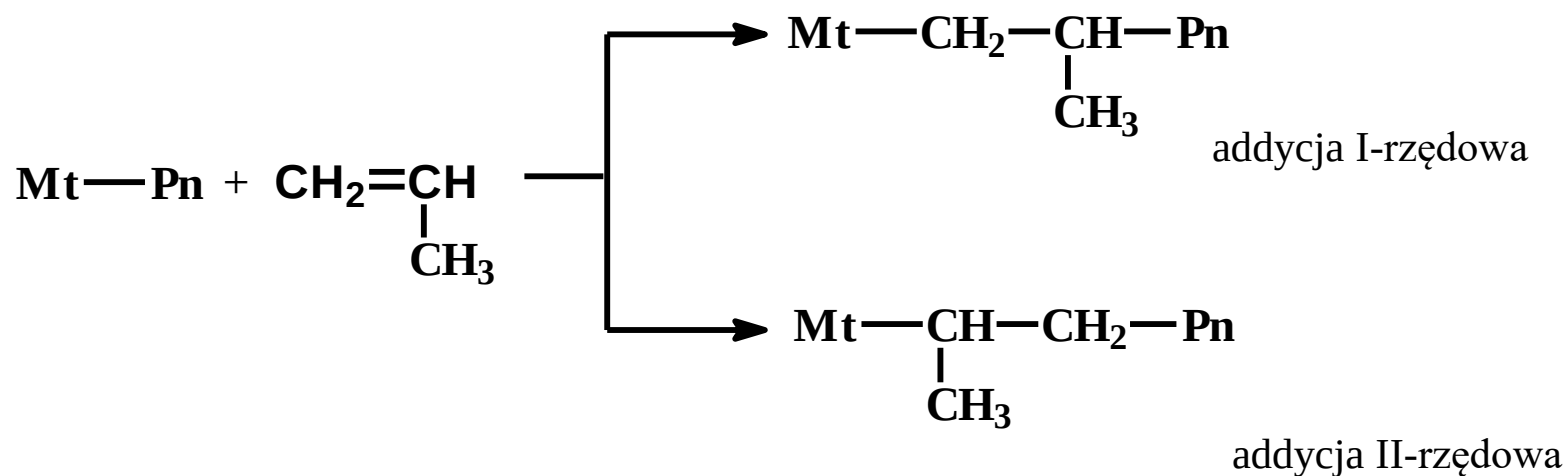
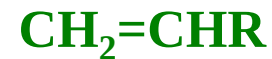
IZOMERIA W POLIMERACH

DYNAMIKA ŁAŃCUCHA POLIMEROWEGO

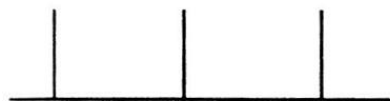
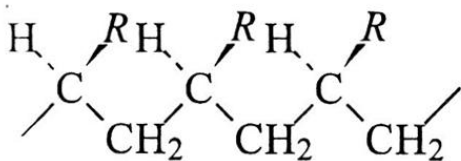
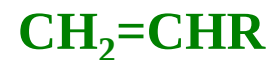


POLIMERYZACJA KOORDYNACYJNA

MECHANIZM STEREOREGULACJI

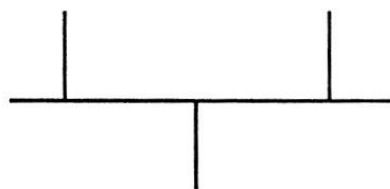
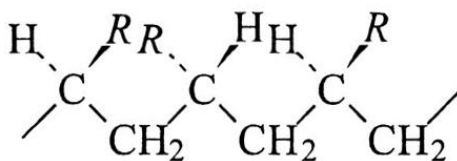
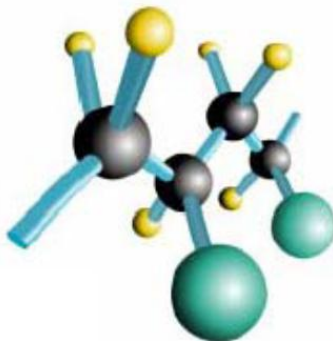


MECHANIZM STEREOREGULACJI



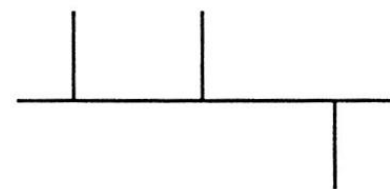
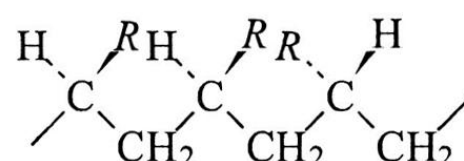
diada
mezo diada
mezo

triada izotaktyczna



diada
racemo diada
racemo

triada syndiotaktyczna

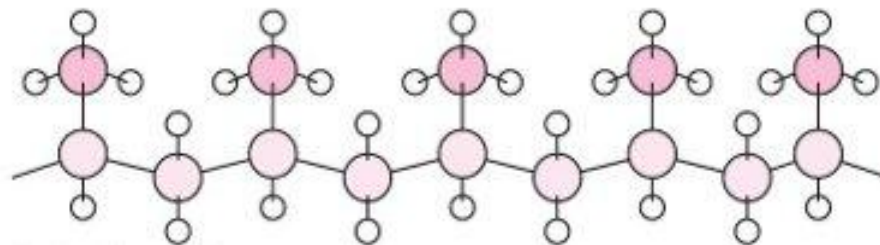


diada
mezo diada
racemo

triada heterotaktyczna
(ataktyczna)

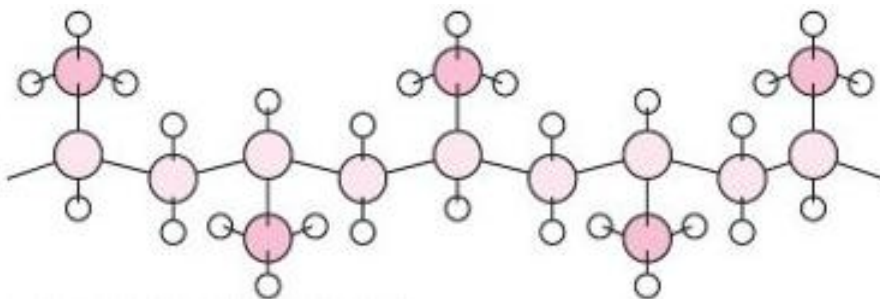
Polipropylen izotaktyczny

100 % diad mezo



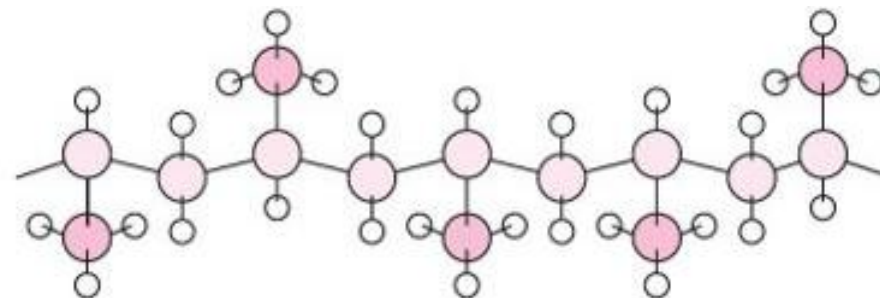
Polipropylen syndiotaktyczny

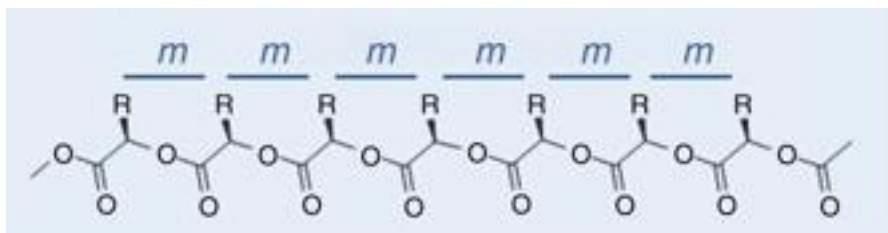
100 % diad racemo



Polipropylen aktyczny

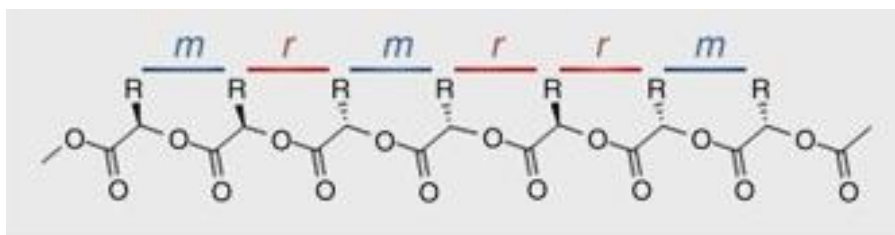
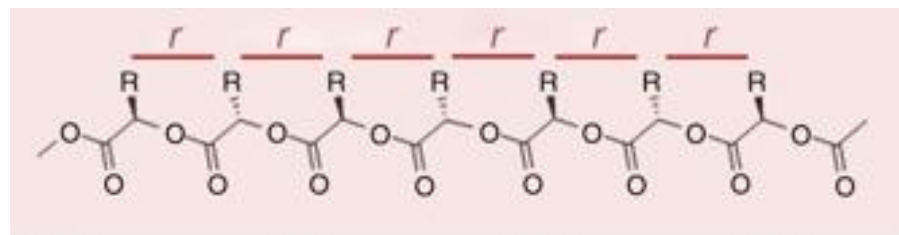
50 % diad mezo i 50% diad racemo





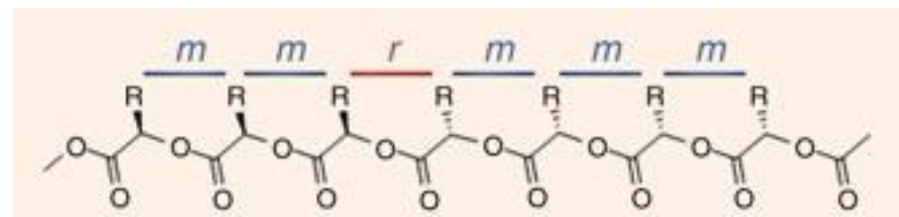
Poliester izotaktyczny
100 % diad mezo

Poliester syndiotaktyczny
100 % diad racemo



Poliester ataktyczny

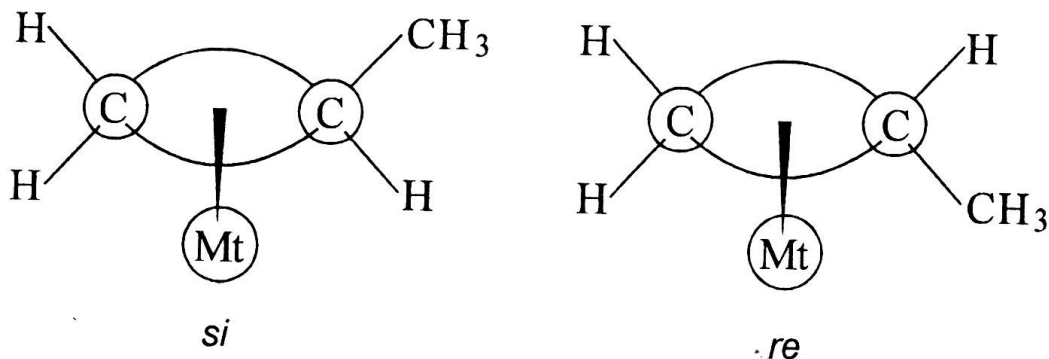
Poliester stereoblokowy



POLIMERYZACJA KOORDYNACYJNA

MECHANIZM STEREOREGULACJI

Diastereoizomeryczne kompleksy centrum aktywnego kompleksu z monomerem



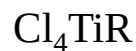
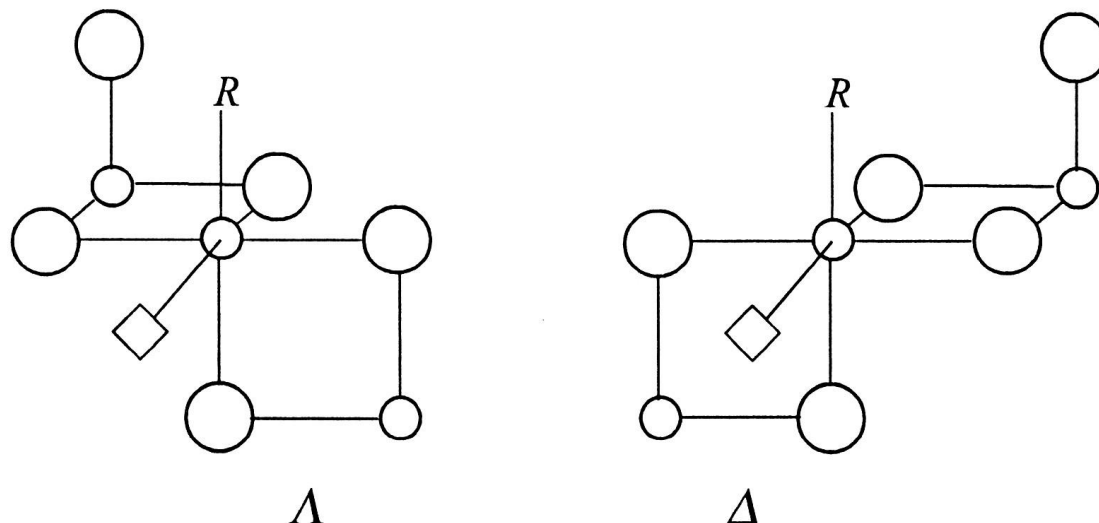
Zachodzi, gdy w centrum reakcji obecny jest element chiralności:

- centrum aktywne katalizatora (steryczna kontrola przez enancjomorficzne centrum katalizatora)
 - atom C(H)(CH₃) ostatniego meru w rosnącym łańcuchu (steryczna kontrola przez koniec łańcucha).
-

POLIMERYZACJA KOORDYNACYJNA

MECHANIZM STEREOREGULACJI

Steryjna kontrola przez enancjomorficzne centrum katalizatora



○ - atom tytanu

○ - atom chloru

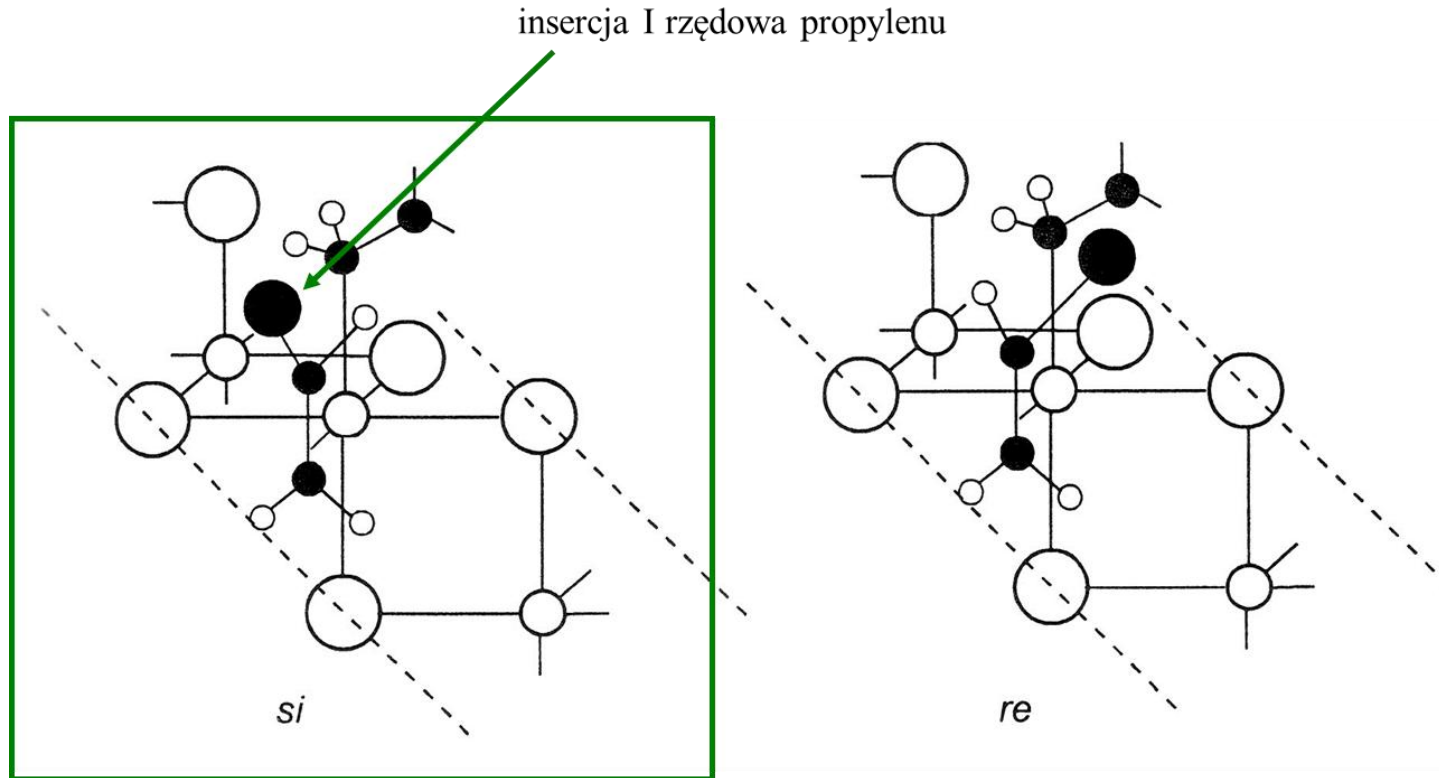
R - podstawnik inicjujący np. etyl, ostatni mer łańcucha

□ - wakancja koordynacyjna

POLIMERYZACJA KOORDYNACYJNA

MECHANIZM STEREOREGULACJI – mechanizm propagacji

Steryjna kontrola przez enancjomorficzne centrum katalizatora



Izospecyficzny wzrost łańcucha

Kompleksy *si* i *re* propylenu z enancjomorficznym centrum aktywnym katalizatora Λ

POLIMERYZACJA KOORDYNACYJNA

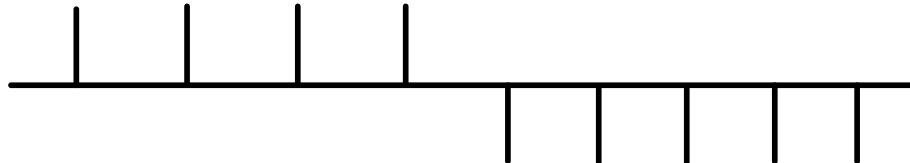
MECHANIZM STEREOREGULACJI – mechanizm

Defekty steryczne w izospecyficzej reakcji propagacji

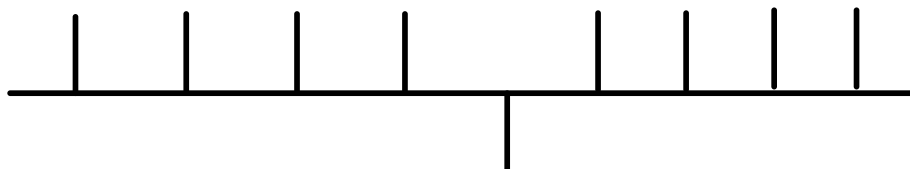
- katalizatory Zieglera-Natty nie są jednoznacznie stereospecyficzne
- w trakcie reakcji polimeryzacji występuje chwilowy brak zdolności katalizatora do sprawowania stereokontroli procesu

Rozkład defektów sterycznych, **zgodny** ze statystyką Bernoulliego w polimerze jest spowodowany przez **kontrolę steryczną uzależnioną od końca łańcucha**.

układ stereoblokowy

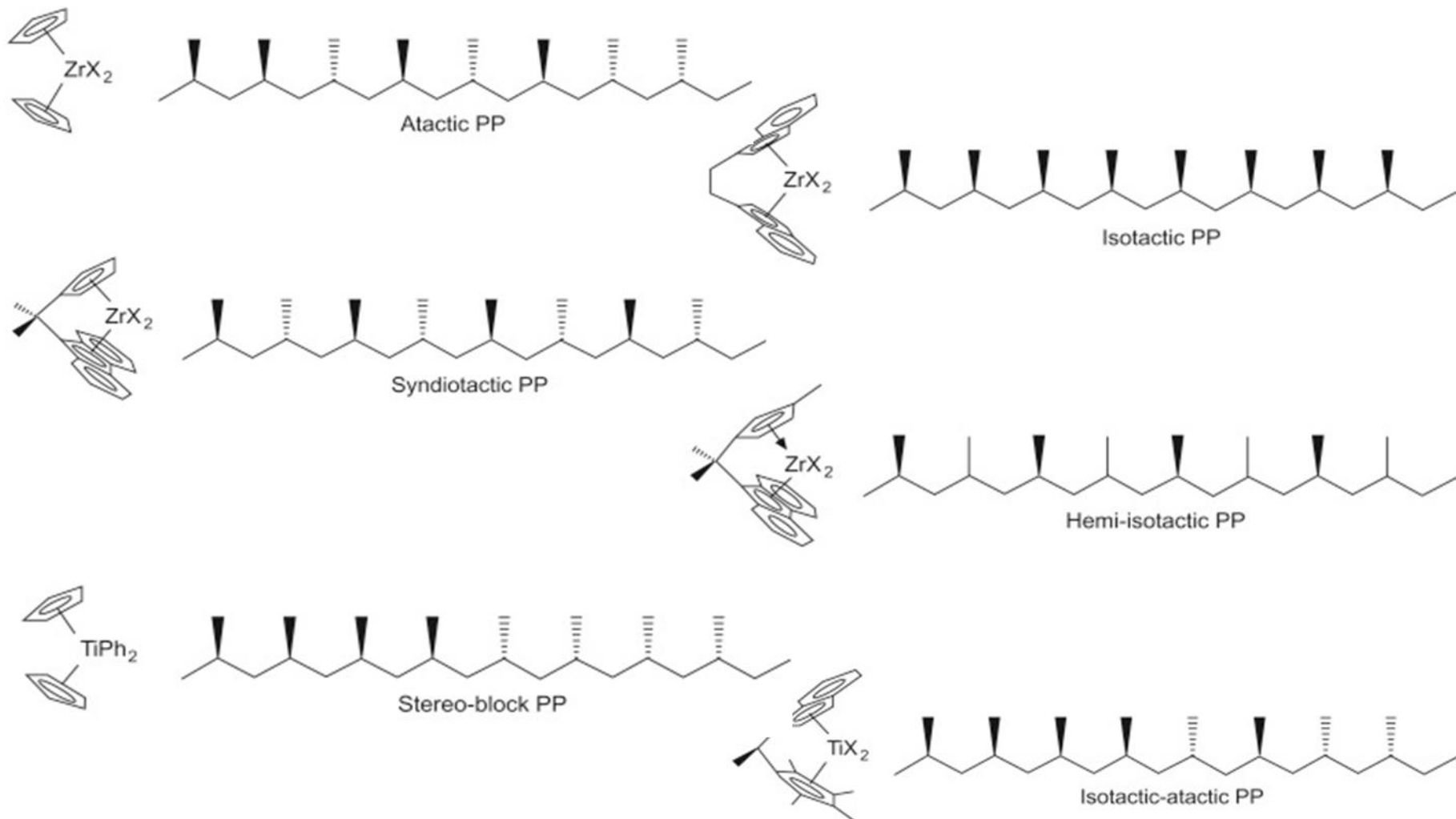


Rozkład defektów sterycznych, **niezgodny** ze statystyką Bernoulliego w polimerze jest spowodowany przez **kontrolę steryczną uzależnioną przez enancjomeryczne centra aktywne w katalizatorach**.



POLIMERYZACJA KOORDYNACYJNA

MECHANIZM STEREOREGULACJI – PRZKŁADY



WARTO ZOBACZYĆ:

Zachęcam do obejrzenia załączonego wykładu od 25:50 min.

Może on pomóc w zrozumieniu mechanizmu metatezy olefin oraz mechanizmu stereoregulacji (na przykładzie katalizatorów cyrkonowych Ziglery-Natta) rozdział 4. Rozdział 5 jest poświęcony polimeryzacji rodnikowej, warto obejrzeć w celu powtórzenia wiadomości z pierwszych wykładów.

<https://www.youtube.com/watch?v=pNSWJkZoSQw>

<https://slideplayer.com/slide/4310655/>

<https://www.youtube.com/watch?v=uYzv9D0Lf0s>

POLIMERYZACJA METATETYCZNA

The Nobel Prize in Chemistry 2005

"for the development of the metathesis method in organic synthesis"



Yves Chauvin

1/3 of the prize
France

Institut Français du Pétrole
Rueil-Malmaison, France



Robert H. Grubbs

1/3 of the prize
USA

California Institute of
Technology (Caltech)
Pasadena, CA, USA



Richard R. Schrock

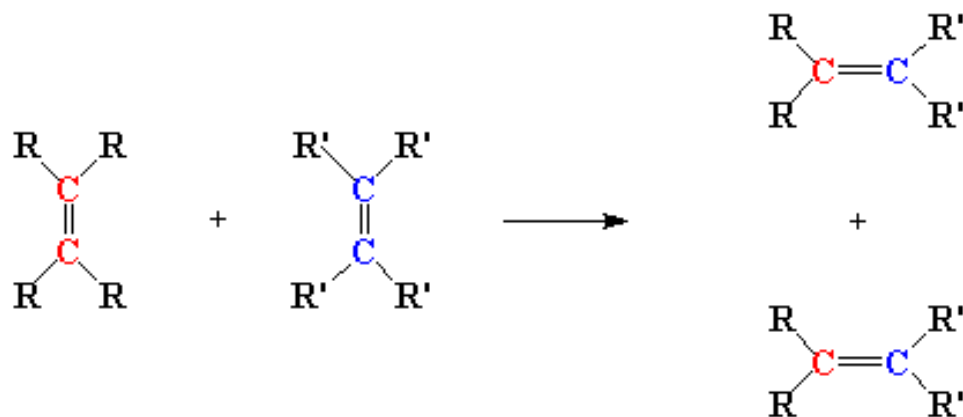
1/3 of the prize
USA

Massachusetts Institute of
Technology (MIT)
Cambridge, MA, USA

POLIMERYZACJA METATETYCZNA

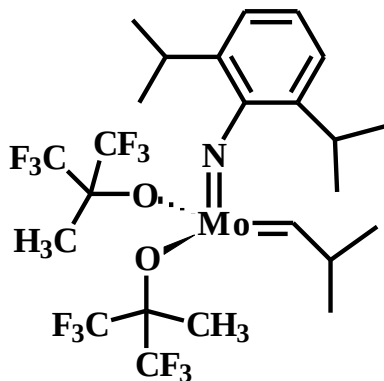
METATEZA

Proces katalizowanej przez metale przejściowe (Mo, Ru, W, Re, Ti, V, Os, Ir) wewnątrz- lub międzycząsteczkowej wymiany atomów węgla pomiędzy wiązaniem podwójnym.

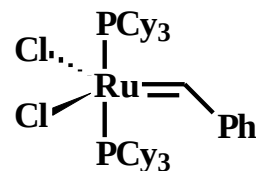


POLIMERYZACJA METATETYCZNA

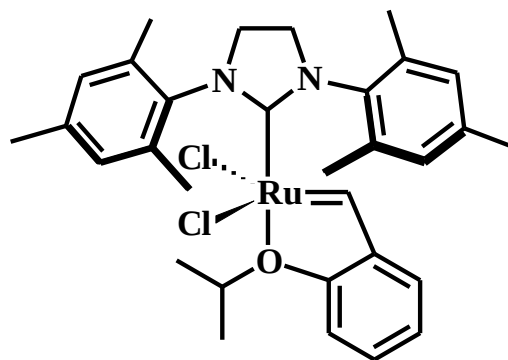
KATALIZATORY



Katalizator molibdenowy
Schrocka

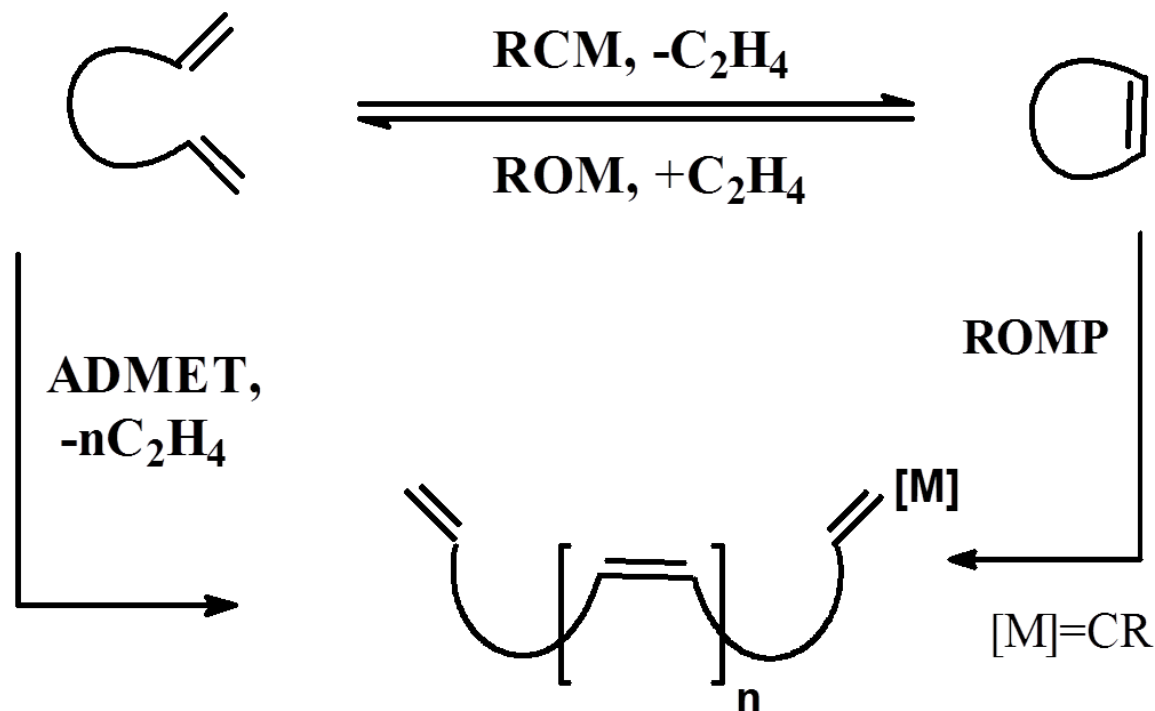


Karbenowy kompleks
rutenu Grubbsa



Katalizatory
Hoveydy-Grubbsa

METATEZA – reakcje polimeryzacji



ACYKLICZNA METATEZA DIENÓW

ADMET

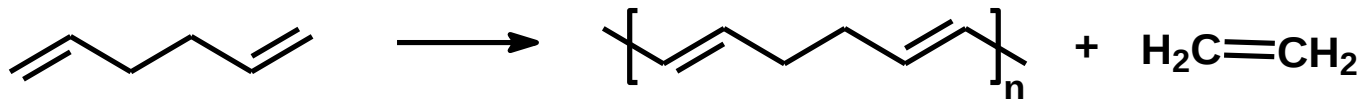
(Acyclic Diene Metathesis Polymerization)

POLIMERYZACJA Z METEATETYCZNYM
OTWARCIEM PIERŚCIENIA –

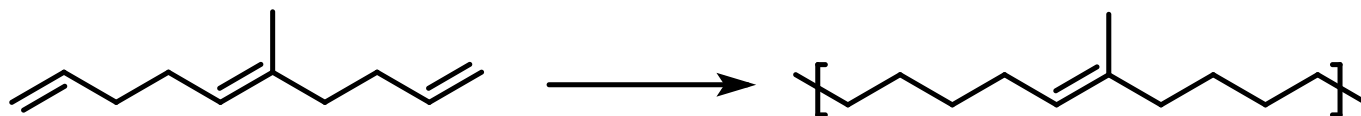
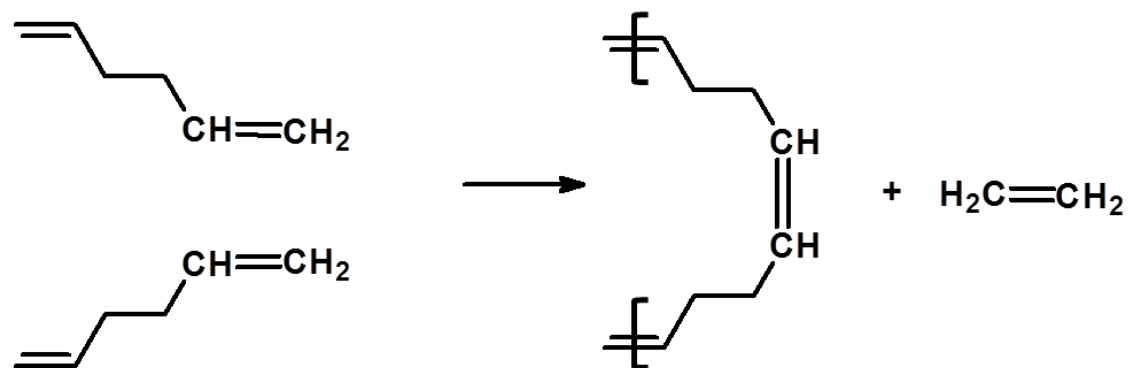
ROMP

(Ring Opening Metathesis Polymerisation)

ACYKLI CZNA METATEZA DIENÓW - PRZYKŁADY

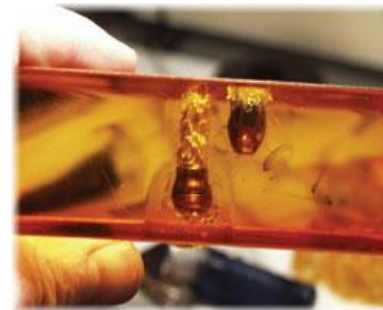
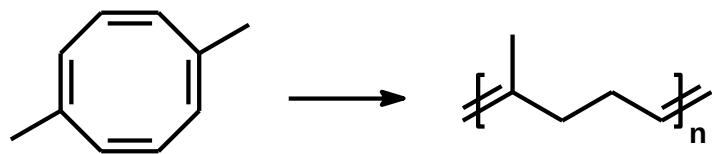
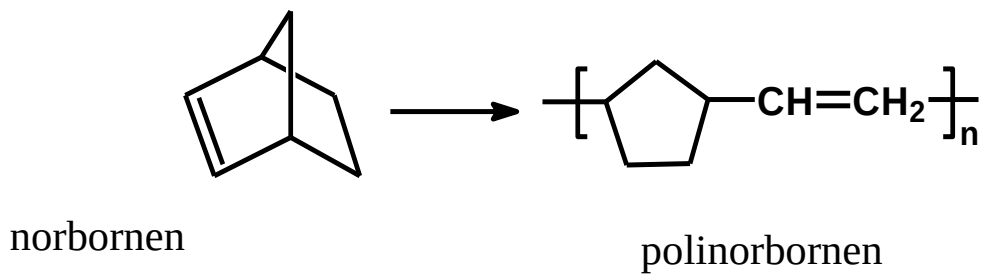
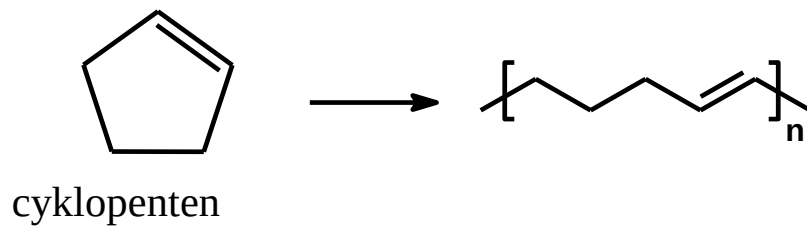


1,5-heksadien



POLIMERYZACJA Z METEATETYCZNYM OTWARCIEM PIERŚCIENIA

PRZYKŁADY



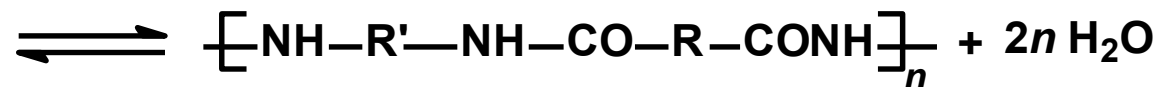
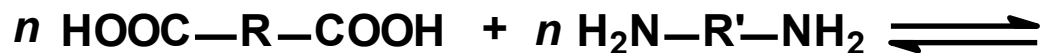
CHEMIA POLIMERÓW

POLIMERYZACJA STOPNIOWA

- POLIKONDENSACJA
- POLIMERYZACJA KONDENSACYJNA

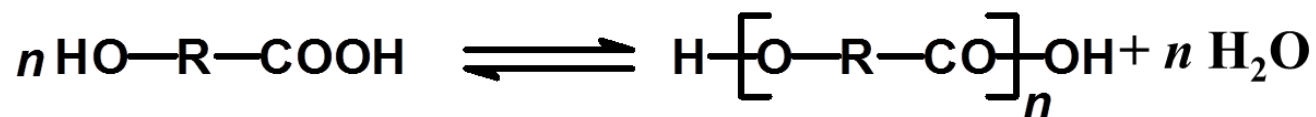
Wielokrotna reakcja kondensacji grup funkcyjnych, które w chwili rozpoczęcia procesu znajdują się w monomerze, a następnie na końcach rosnących łańcuchów.

Heteropolikondensacja - biorą udział cząsteczki dwóch (lub więcej) różnych monomerów (dwu lub wielofunkcyjnych).

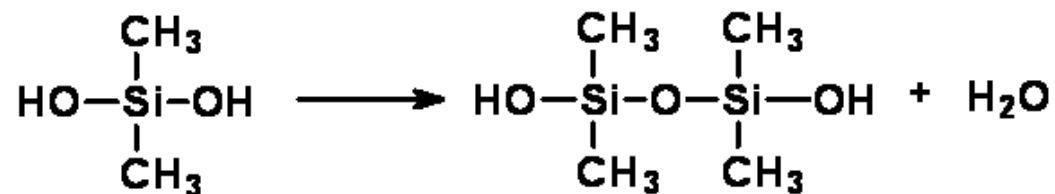


POLIMERYZACJA STOPNIOWA

Homopolikondensacja - reagują ze sobą cząsteczki jednego rodzaju.



Polikondensacja homofunkcyjna - z udziałem tylko jednego rodzaju grup funkcyjnych.



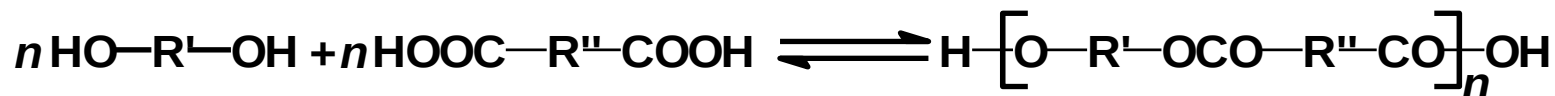
POLIMERYZACJA STOPNIOWA

Ilość grup funkcyjnych w monomerze:

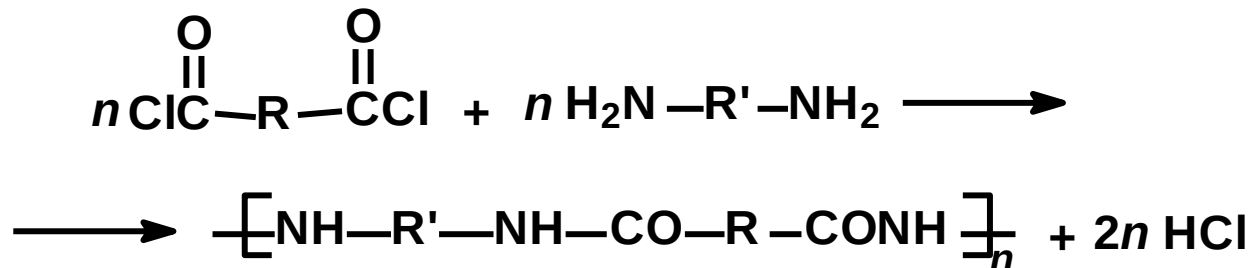
- równa 2 – polimery liniowe
- >2 – polimery usieciowane

PROCESY POLIMERYZACJI STOPNIOWEJ

- równowagowe – w trakcie reakcji ustala się stan równowagi



- nierównowagowe – np. z monomerami o dużej reaktywności – równowaga przesunięta w stronę tworzenia polimeru



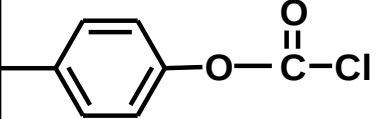
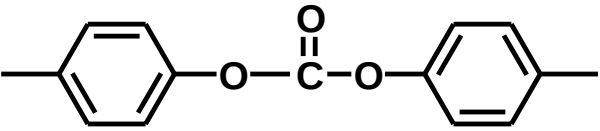
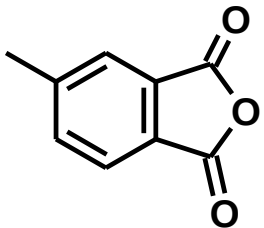
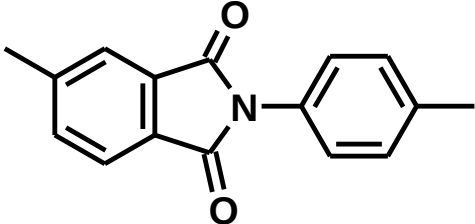
POLIMERYZACJA STOPNIOWA

ZASTOSOWANIE

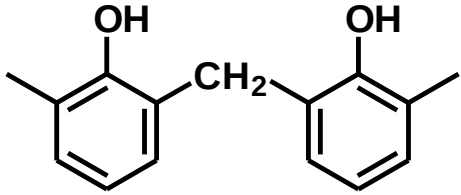
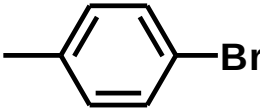
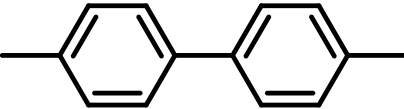
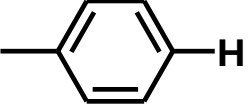
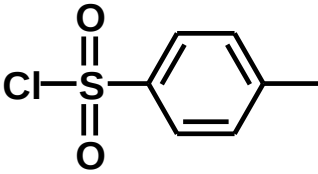
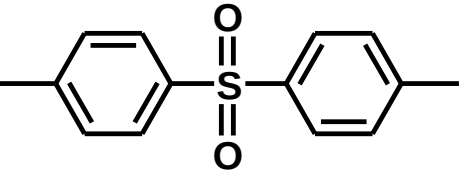
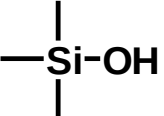
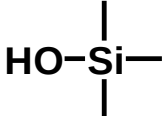
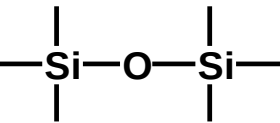
- w przyrodzie, przy syntezie biopolimerów takich jak kwasy nukleinowe i białka.
- w technologicznych procesach otrzymywania polimerów syntetycznych

Polimeryzacja stopniowa	Grupy funkcyjne	Produkt uboczny	Polimer
Podstawienie przy karbonylowym atomie węgla	$\begin{array}{c} \\ \text{---C---} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---C---OH} \end{array} \quad \text{HO---} \begin{array}{c} \\ \text{C---} \end{array}$	H ₂ O	$\begin{array}{c} \\ \text{---C---} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---C---O---} \end{array} \begin{array}{c} \\ \text{C---} \end{array}$
	$\begin{array}{c} \\ \text{---C---} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---C---OR} \end{array} \quad \text{HO---} \begin{array}{c} \\ \text{C---} \end{array}$	ROH	$\begin{array}{c} \\ \text{---C---} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---C---O---} \end{array} \begin{array}{c} \\ \text{C---} \end{array}$
	$\begin{array}{c} \\ \text{---C---} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---C---Cl} \end{array} \quad \text{NaO---} \begin{array}{c} \\ \text{C---} \end{array}$	NaCl	$\begin{array}{c} \\ \text{---C---} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---C---O---} \end{array} \begin{array}{c} \\ \text{C---} \end{array}$

POLIMERYZACJA STOPNIOWA

Polimeryzacja stopniowa	Grupy funkcyjne	Produkt uboczny	Polimer
Podstawienie przy karbonylowym atomie węgla	$\begin{array}{c} \\ -C- \\ \end{array} \begin{array}{c} O \\ \\ -C- \end{array} OH \quad H_2N-\begin{array}{c} \\ C- \\ \end{array}$	H_2O	$\begin{array}{c} \\ -C- \\ \end{array} \begin{array}{c} O \\ \\ -C- \end{array} NH-\begin{array}{c} \\ C- \\ \end{array}$
	 $NaO- $	$NaCl$	
	 $NH_2- $	H_2O	
	$-NH-\begin{array}{c} O \\ \\ -C- \end{array} -NH_2 \quad H_2N-\begin{array}{c} \\ C- \\ \end{array}$	NH_3	$-NH-\begin{array}{c} O \\ \\ -C- \end{array} -NH-$
Podstawienie przy tetraedrycznym atomie węgla	$\begin{array}{c} \\ -C- \\ \end{array} Cl \quad NaS_n$	$NaCl$	$\begin{array}{c} \\ -C- \\ \end{array} -S-\begin{array}{c} \\ C- \\ \end{array}$

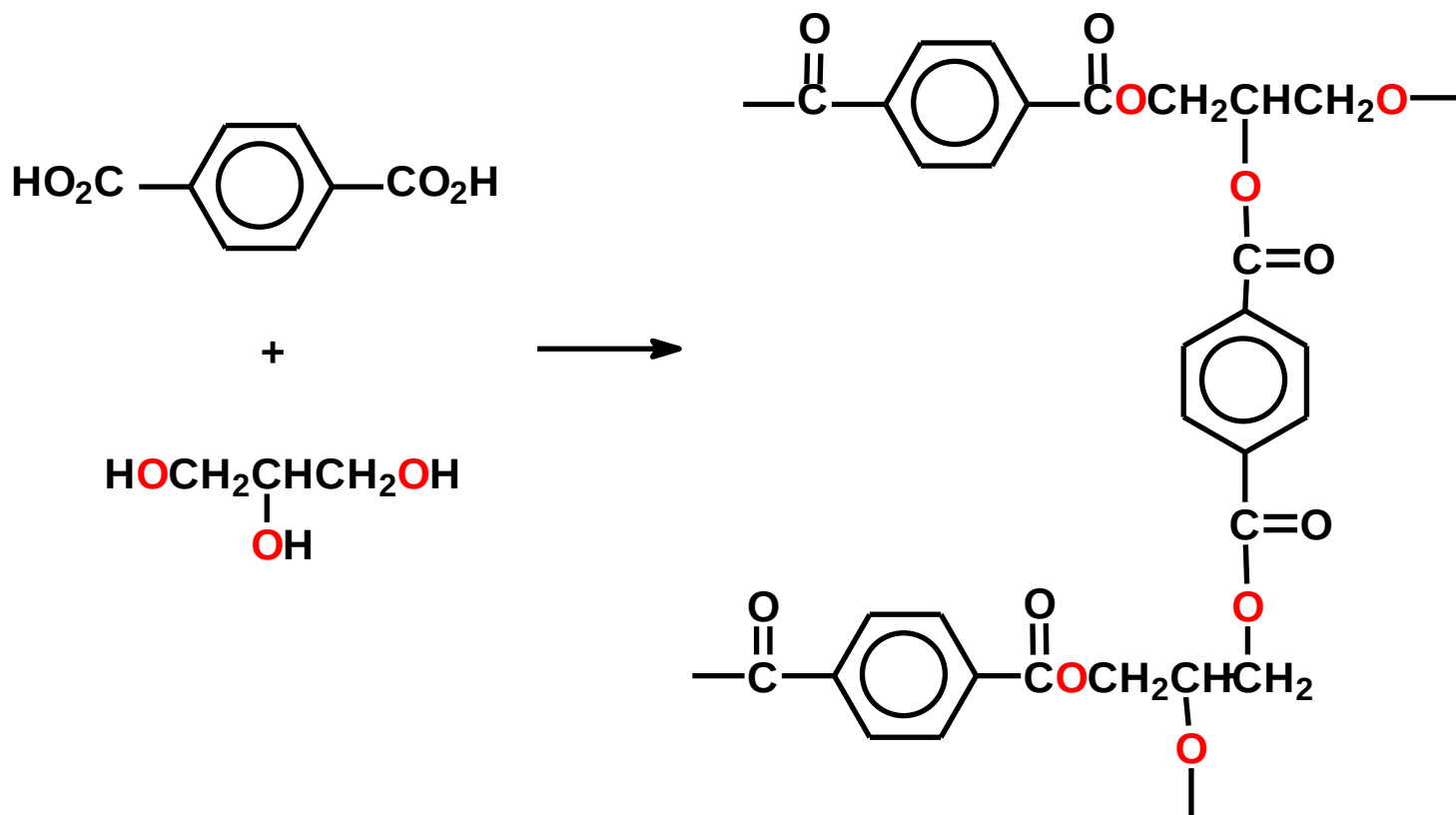
POLIMERYZACJA STOPNIOWA

Polimeryzacja stopniowa	Grupy funkcyjne	Produkt uboczny	Polimer
Podstawienie w pierścieniu aromatycznym		H ₂ O	
	2  Mg	MgBr ₂	
	 	HCl	
Podstawienie przy atomie krzemu	 	H ₂ O	

POLIMERYZACJA STOPNIOWA

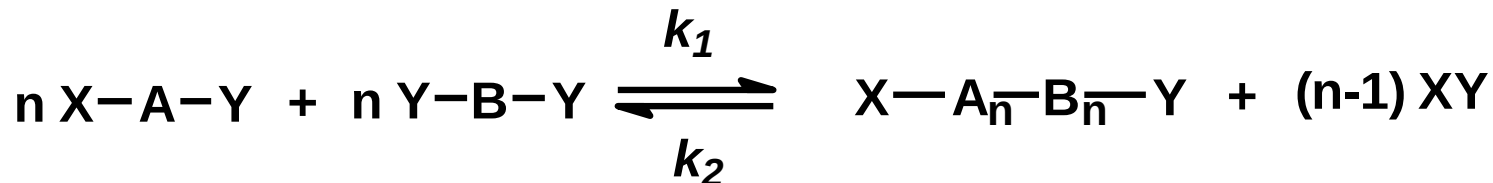
USIECIOWANIE

więcej niż dwie grupy funkcyjne w monomerze



POLIMERYZACJA STOPNIOWA

Kinetyka polimeryzacji stopniowej równowagowej



$$K = k_1 / k_2$$

K – stała równowagi

k₁ – stała szybkości polimeryzacji stopniowej (s⁻¹)

k₂ – stała szybkości reakcji odwrotnej (degradacji) (s⁻¹)

$$R_1 = k_1 (1 - M_t)^2 \quad (\text{mol} * \text{dm}^{-3} * \text{s}^{-1})$$

M_t – ułamek grup A i B, które przereagowały w czasie t

Szybkość degradacji

$$R_2 = k_2 [M_t] [XY] \quad (\text{mol} * \text{dm}^{-3} * \text{s}^{-1})$$

[M_t] – stężenie powstałego polimeru

[XY] – stężenie produktu małowcząsteczkowego: wody amoniaku, HCl, alkoholu itp.

POLIMERYZACJA STOPNIOWA

Kinetyka polimeryzacji stopniowej równowagowej

Szybkość ogólna polimeryzacji

$$R = R_1 - R_2$$

W stanie równowagi stacjonarnej

$$R_1 = R_2$$

$$k_1 (1 - M_t)^2 = k_2 [M_t] [XY]$$

Stała równowagi

$$K = k_1 / k_2 = [M_t] [XY] / (1 - M_t)^2$$

Stężenie powstałego polimeru

$$[M_t] = K (1 - M_t)^2 / [XY]$$

Poliestry K = 4-10

W celu zwiększenia wydajności:

- usunięcie produktu ubocznego, podwyższenie temp. reakcji, obniżenie ciśnienia
- katalizatory
- substancje wiążące produkt uboczny

Polimery z wiązaniami; C-O-C, Si-O-Si, C-C; K = 1000

- duża wydajność bez konieczności usuwania produktu małowcząsteczkowego

Zakończenie polimeryzacji stopniowej

- obniżenie temperatury
- dodatek związku jednofunkcyjnego

Polimer o dużej masie cząsteczkowej – równomolowe stężenia monomerów

POLIMERYZACJA STOPNIOWA

Liczbowo średni stopień polimeryzacji stopniowej równowagowej

$$DP = 1 / (1 - p)$$

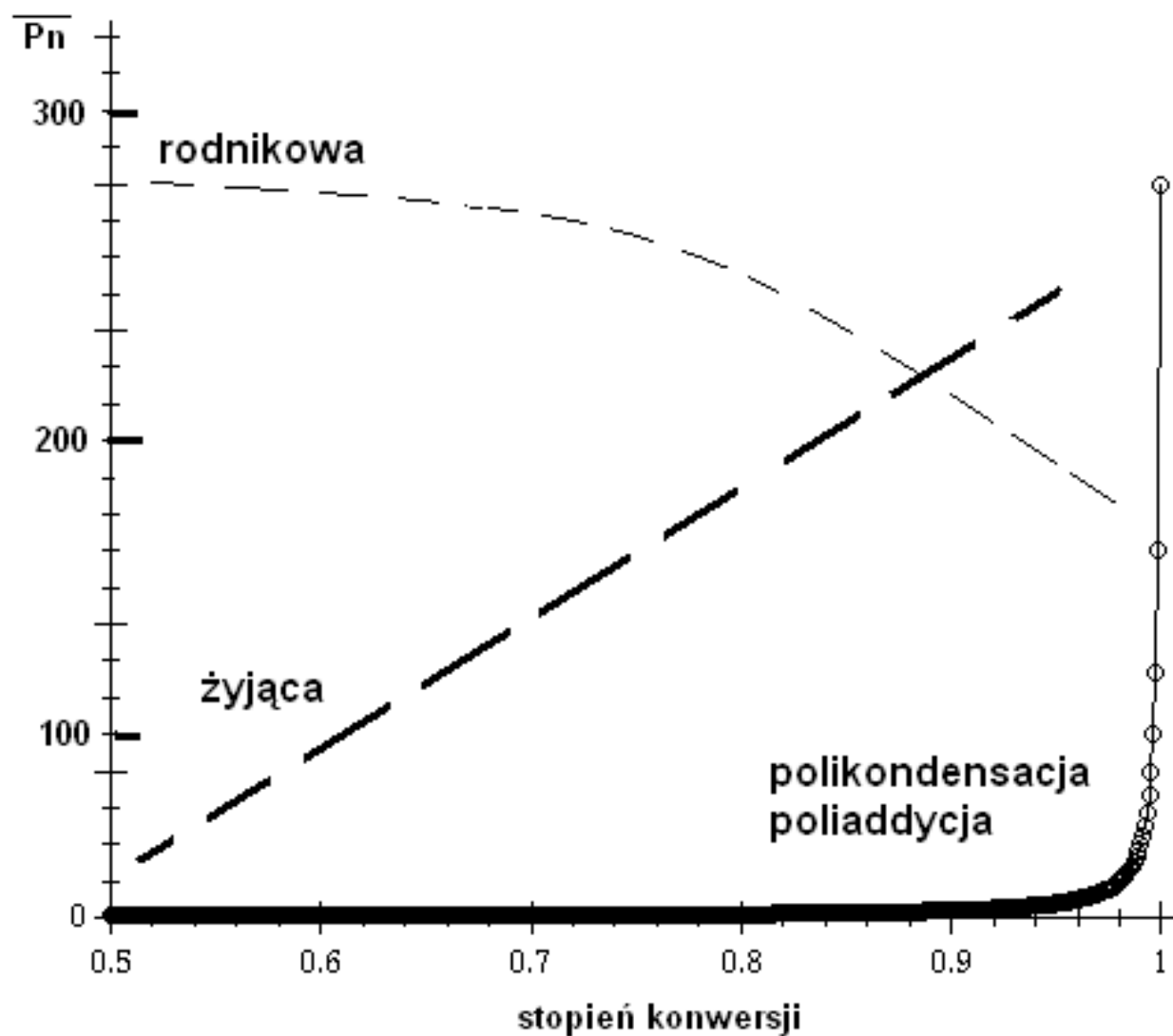
Stopień przereagowania

$$p = [M_t] = (N_0 - N) / N_0$$

N_0 – początkowa liczba cząstek monomerów (X-A-X i Y-B-Y)

N – liczba cząstek monomerów (X-A-X i Y-B-Y) w układzie
w chwili odpowiadającej stopniu przereagowania p

POLIMERYZACJA STOPNIOWA



POLIMERYZACJA ADDYCYJNA

Reakcje poliaddycji	Produkt
$\text{—N=C=O} + \text{HO—} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{—N—C—O—} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$	poliuretan
$\text{—N=C=O} + \text{H}_2\text{N—} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{—N—C—N—} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \end{array}$	polimocznik
$\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{O} \end{array} + \text{HO—} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2\text{—O—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	żywica epoksydowa
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{—Si—H} \\ \\ \text{R} \end{array} + \text{HC}\equiv\text{C—} \begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{—Si—} \\ \\ \text{R}' \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{R} \qquad \qquad \text{R}' \\ \qquad \qquad \\ \text{—Si—CH=C—Si—} \\ \qquad \qquad \\ \text{R} \qquad \qquad \text{R}' \end{array}$	polietylenosililen

WARTO ZOBACZYĆ:

Polimeryzacja stopniowa:

<https://www.youtube.com/watch?v=fp2ISQD-8V4>

https://www.youtube.com/watch?v=6NYASuTR_wE

<https://www.youtube.com/watch?v=aBYyAzISXpo>

How It`s Made Polyester

<https://www.youtube.com/watch?v=usRnJP8IDxM>

<https://www.youtube.com/watch?v=fNdsOraykNI>

<https://www.youtube.com/watch?v=zYkgIUysDKk>

Making polyamides

<https://www.youtube.com/watch?v=ILy-Jlfnonw>

https://www.youtube.com/watch?v=HTh_5CWMSoQ

<https://www.youtube.com/watch?v=y479OXBzCBQ>

The Production Of Silicone

<https://www.youtube.com/watch?v=YxiNp7oQtuA>

BUDOWA MAKROCZĄSTEK

Struktury:

- I-rzędowe, tzw. konfiguracyjne

Konfiguracja – utrwalone ukształtowanie łańcucha polimeru przez wiązania kowalencyjne.

- II-rzędowe, tzw. konformacyjne

Konformacja – ruchome ukształtowanie polimeru odbywające się wyłącznie przez obrót poszczególnych wiązań w łańcuchu głównym, bez naruszenia kątów pomiędzy wiązaniami.

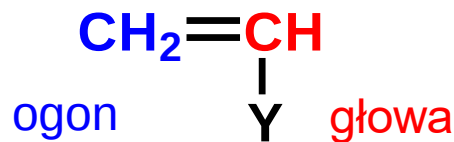
- III-rzędowe, tzw. agregacje

Agregacja – utrwalone połączenie ze sobą makrocząsteczek w złożone struktury przestrzenne.

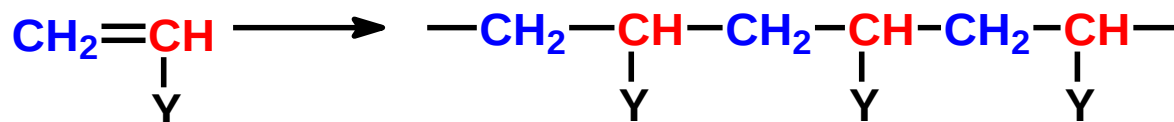
BUDOWA MAKROCZAŚTEK

Struktura I-rzędowa:

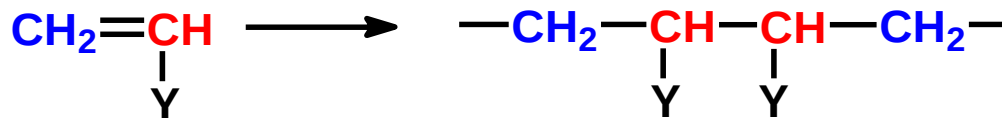
Konfiguracja taktyczna:



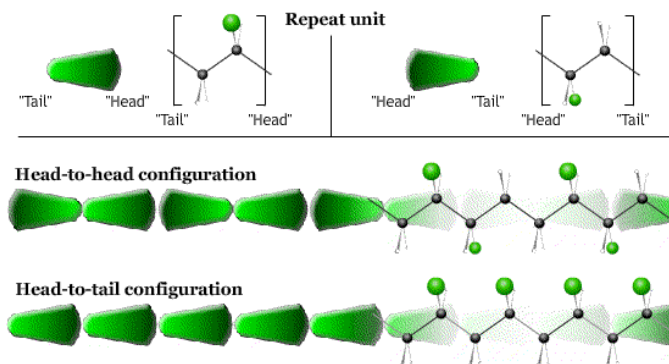
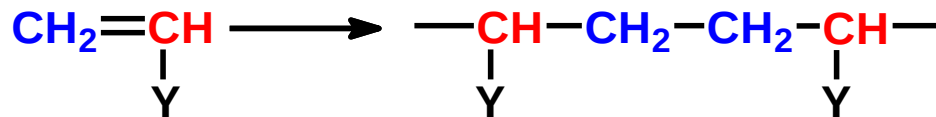
- głowa do ogona



- głowa do głowy



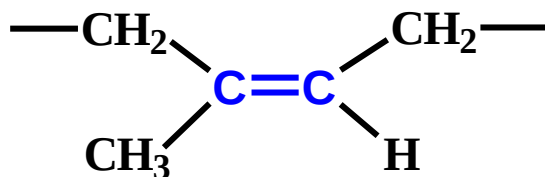
- ogon do ogona



BUDOWA MAKROCZĄSTEK

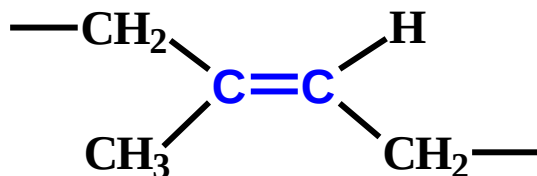
Struktura I-rzędowa:

Konfiguracja *cis*-taktyczna



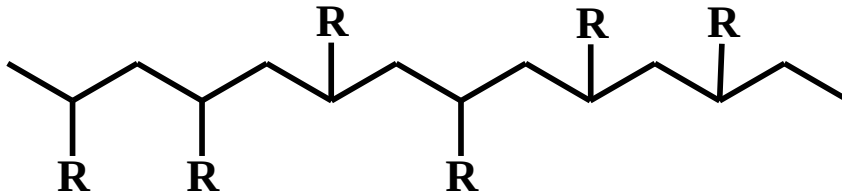
cis-1,4-poliizopren

Konfiguracja *trans*-taktyczna



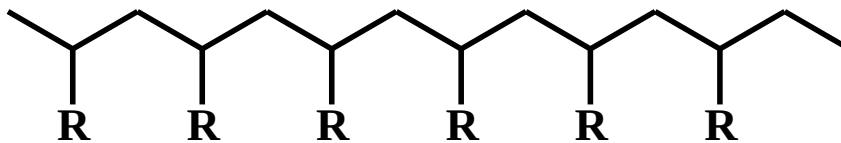
trans-1,4-poliizopren

Konfiguracja ataktyczna (heterotaktyczna)



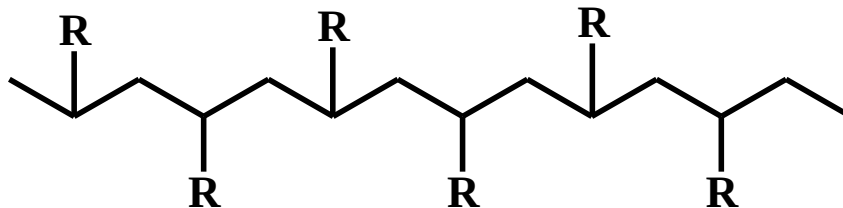
sekwencja konfiguracyjna diady mrrrm

Konfiguracja izotaktyczna



diady mmmmm

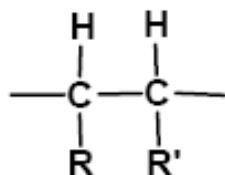
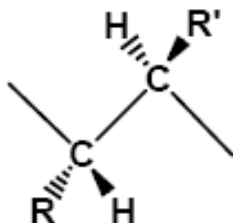
Konfiguracja syndiotaktyczna



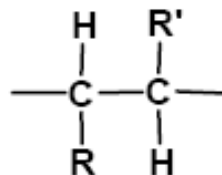
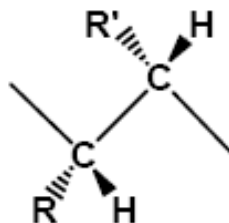
diady rrrrr

BUDOWA MAKROZĄSTEK

Struktura I-rzędowa:



Erythro



Treo

treo-diizotaktyczny

erythro-diizotaktyczny

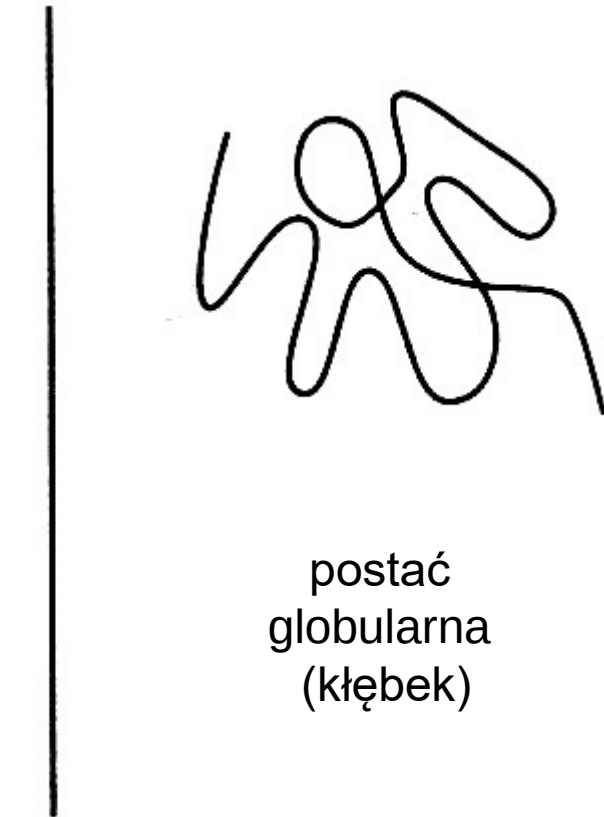
disyndiotaktyczny

Kopolimery izoblokowe –AAAA-B-AAAA-B-

Kopolimery stereoblokowe –AAAA-BBB-AAAA-BBBB-

BUDOWA MAKROCZĄSTEK

Struktura II-rzędowa (konformacje):



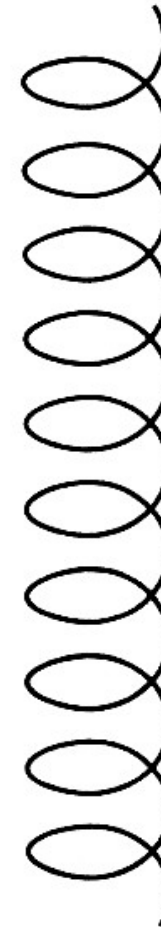
całkowicie wyprostowany
łańcuch



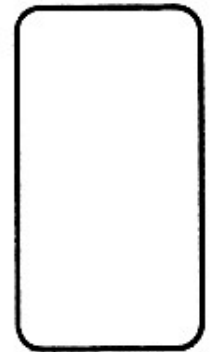
postać
rektalna
(zigzag)



postać
sfałdowana
(lamelarna)



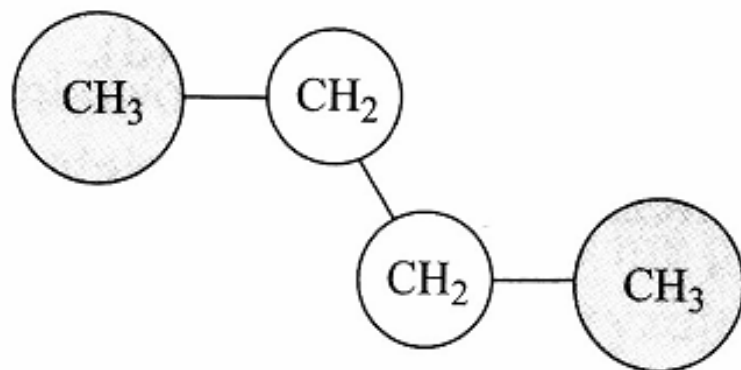
postać
spiralna
(helikalna)



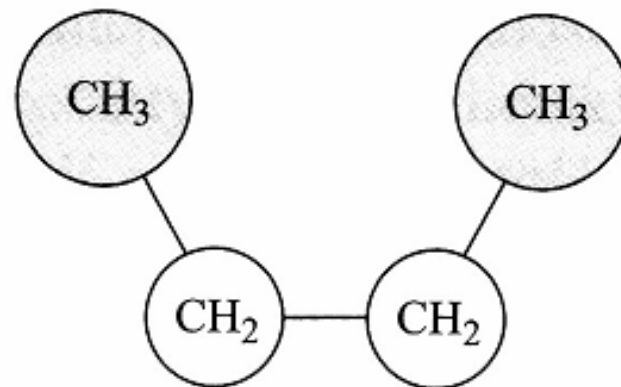
postać
cykliczna

BUDOWA MAKROCZĄSTEK

Struktura II-rzędowa (konformacje):



konformacja krzesłkowa



konformacja łódkowa

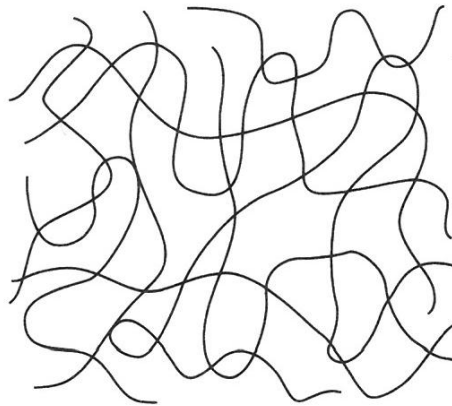
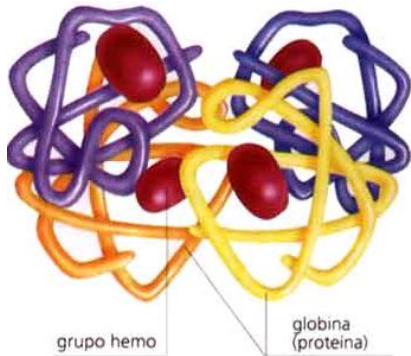
Konformacje cząsteczki butanu: a) łódkowa, b) krzesłkowa

BUDOWA MAKROCZĄSTEK

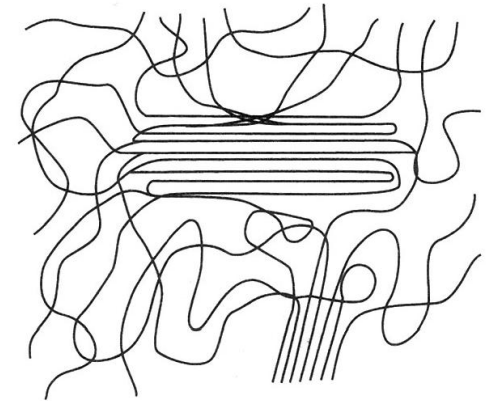
Struktura III i IV-rzędowa (agregacje):



kłębki polimerów
„pozorne komórki”
hemoglobina



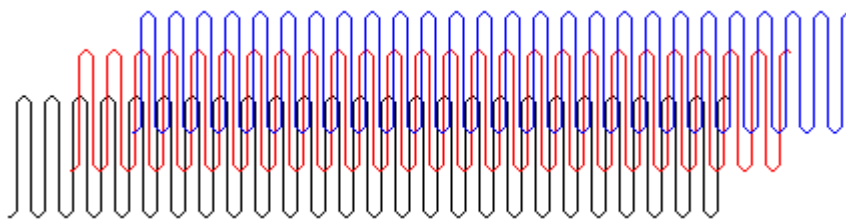
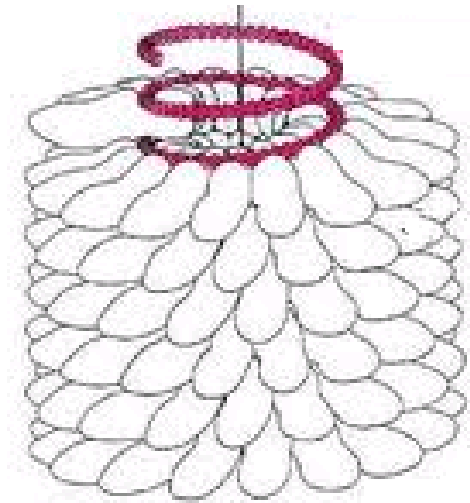
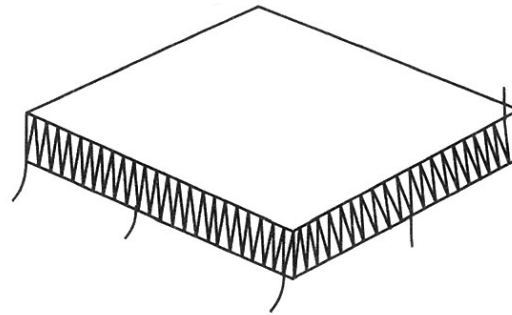
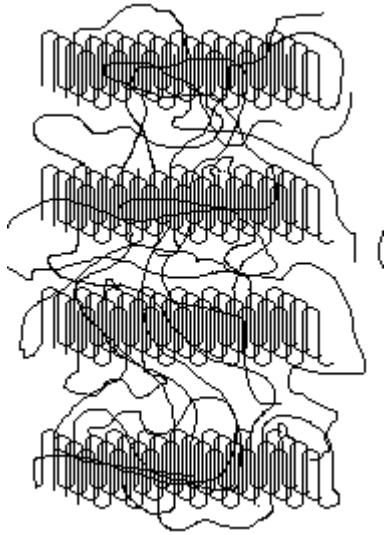
przypadkowo splątane
makrocząsteczki
struktura spaghetti



micelle frędzlowate

BUDOWA MAKROCZĄSTEK

Struktura III i IV-rzędowa (agregacje):



płytkowe struktury
lamelarne

struktury
superhelikalne
np. wirus moziki
tytoniowej

WPŁYW MAS MOLOWYCH NA WŁAŚCIWOŚCI POLIMERÓW

Średnia masa molowa cząsteczek może być opisana przez:

- udział liczbowy makrocząsteczek

$$\overline{M}_n$$

- liczbowo średnia masa molowa

- udział masowy makrocząsteczek

$$\overline{M}_w$$

- wagowo średnia masa molowa

- z pomiarów sedymentacji

$$\overline{M}_z$$

- Z-średnia masa molowa

- z pomiarów lepkości

$$\overline{M}_v$$

- lepkościowo średnia masa molowa

WPŁYW MAS MOŁOWYCH NA WŁAŚCIWOŚCI POLIMERÓW

Właściwości zależne od $\overline{M}_n$

Właściwości koligatywne:

- Podwyższenie temperatury wrzenia (ebuliometria)
 - Obniżenie temperatury krzepnięcia (kriometria)
 - Ciśnienie osmotyczne
 - Zmniejszenie ciśnienia pary nad roztworem
-

WPŁYW MAS MOLOWYCH NA WŁAŚCIWOŚCI POLIMERÓW

Właściwości zależne od $\overline{M}_w$

- Rozpuszczalność
 - Lepkość w stanie stopionym i w roztworze
 - Przetwarzalność
 - Temperatura kruchości T_k , temperatura zeszklenia T_g , temperatura topnienia T_m
 - Zdolność do krystalizacji
 - Zdolność do formowania błon i włókien
 - Plastyczność
 - Wytrzymałość na rozciąganie
 - Odporność na wielokrotną deformację
 - Moduł sprężystości
 - Odporność chemiczna
 - Odporność termiczna.
-

WPŁYW MAS MOLOWYCH NA WŁAŚCIWOŚCI POLIMERÓW

$$D = \overline{M}_w / \overline{M}_n \quad \text{Wskaźnik dyspersyjności}$$

Określa niejednorodność masy molowej polimerów.

$$\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1 \quad \text{polimery o małej dyspersji, jednorodne}$$

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

$$\overline{M}_w > \overline{M}_n \quad \text{polimery o dużej dyspersji}$$

$$\overline{M}_w / \overline{M}_n > 1$$

WPŁYW MAS MOLOWYCH NA WŁAŚCIWOŚCI POLIMERÓW

$$D = \overline{M}_w / \overline{M}_n \quad \text{Wskaźnik dyspersyjności}$$

1,0	hipotetyczny polimer monodispersyjny, bliskie 1 polimery otrzymane w przypadku kontrolowanej polimeryzacji żyjącej
1,5-2,0	polimery addycyjne
< 5	polimery o małym rozrzucie mas cząsteczkowych
5-20	polimery o średnim rozrzucie mas cząsteczkowych
> 20	polimery o dużym rozrzucie mas cząsteczkowych
8-30	polimery koordynacyjne
20-50	polimery rozgałęzione

PS otrzymywany w wyniku polimeryzacji żyjącej, np. anionowej $D=1,05-2,0$

PS otrzymywany w wyniku polimeryzacji wolnorodnikowej D ok. 10

Ze wzrostem stopnia dyspersyjności:

- Zwiększa się T_g i temperatura topnienia T_m
- Pogarszają się właściwości mechaniczne
- Polepsza się przetwarzalność

Fracje o małej masie molowej poprawiają płynność polimerów (środek smarujący).

WPŁYW MAS MOŁOWYCH NA WŁAŚCIWOŚCI POLIMERÓW

Metody pomiarów mas cząsteczkowych

Metody bezpośrednie (absolutne):

- Analiza grup końcowych
- Osmometria
- Pomiar prężności par nad roztworami
- Ebulliometria
- Kriometria (Krioskopia)
- Sedymентация (ultrawierowanie)
- Rozpraszanie światła

Metody pośrednie:

- Chromatografia żelowa GPC
 - Spektrometria mas (MALDI)
-

Wpływ mas molowych na właściwości polimerów

Metody pomiarów mas cząsteczkowych

Metody bezpośrednie (absolutne):

- Analiza grup końcowych
- Osmometria
- Pomiar prężności par nad roztworami
- Ebulliometria
- Kriometria (Krioskopia)
- Sedymencja (ultrawierwienie)
- Rozpraszanie światła

Metody pośrednie:

- Chromatografia żelowa GPC
 - Spektrometria mas (MALDI)
-

OZNACZANIE LICZBOWO ŚREDNIEJ MASY CZĄSTECZKOWEJ

Analiza grup końcowych:

- miareczkowanie (np., gdy grupami końcowymi grupy karboksylowe, aminowe czy epoksydowe)
- spektroskopia w podczerwieni (wiązania podwójne)
- znaczenie izotopami promieniotwórczymi

Kriometria i ebulliometria.

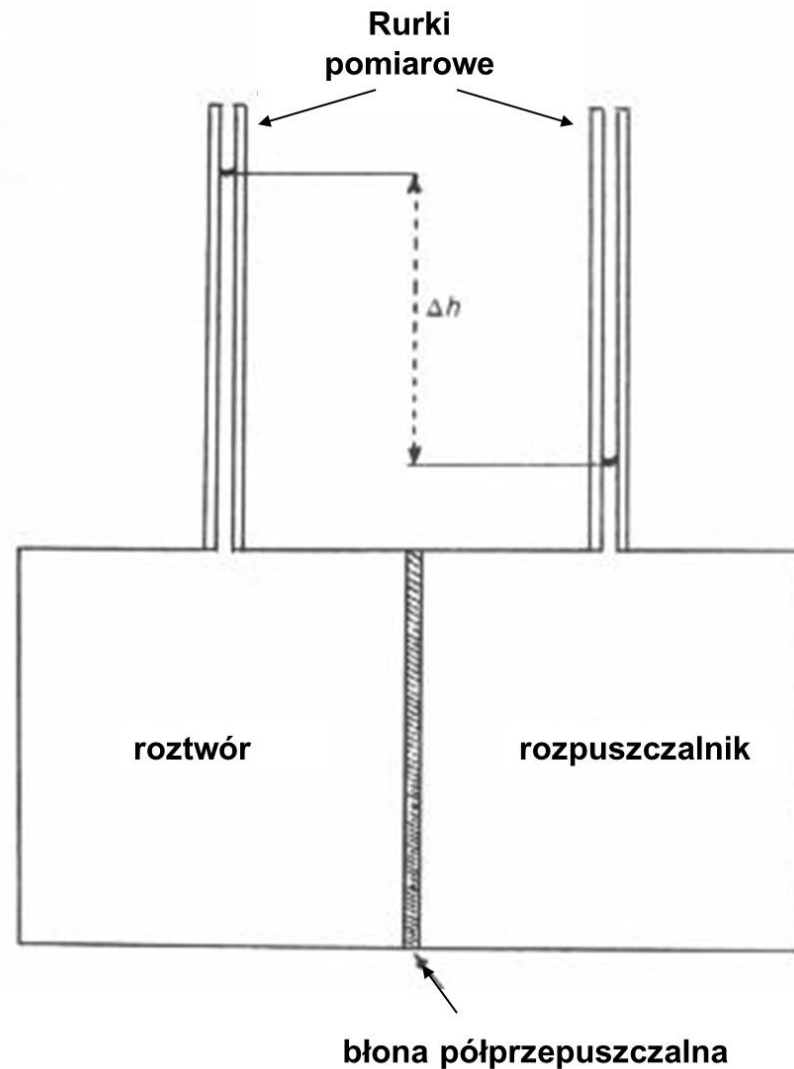
$$\left(\frac{\Delta T_{krz}}{c} \right)_{c=0} = \frac{RT^2}{d\Delta H_{top} \overline{M}_n} \quad \text{dla obniżenia temperatury krzepnięcia}$$

$$\left(\frac{\Delta T_{wrz}}{c} \right)_{c=0} = \frac{RT^2}{d\Delta H_{par} \overline{M}_n} \quad \text{dla podwyższenia temperatury wrzenia}$$

OZNACZANIE LICZBOWO ŚREDNIEJ MASY CZĄSTECZKOWEJ

Osmometria

metoda równowagi
statycznej



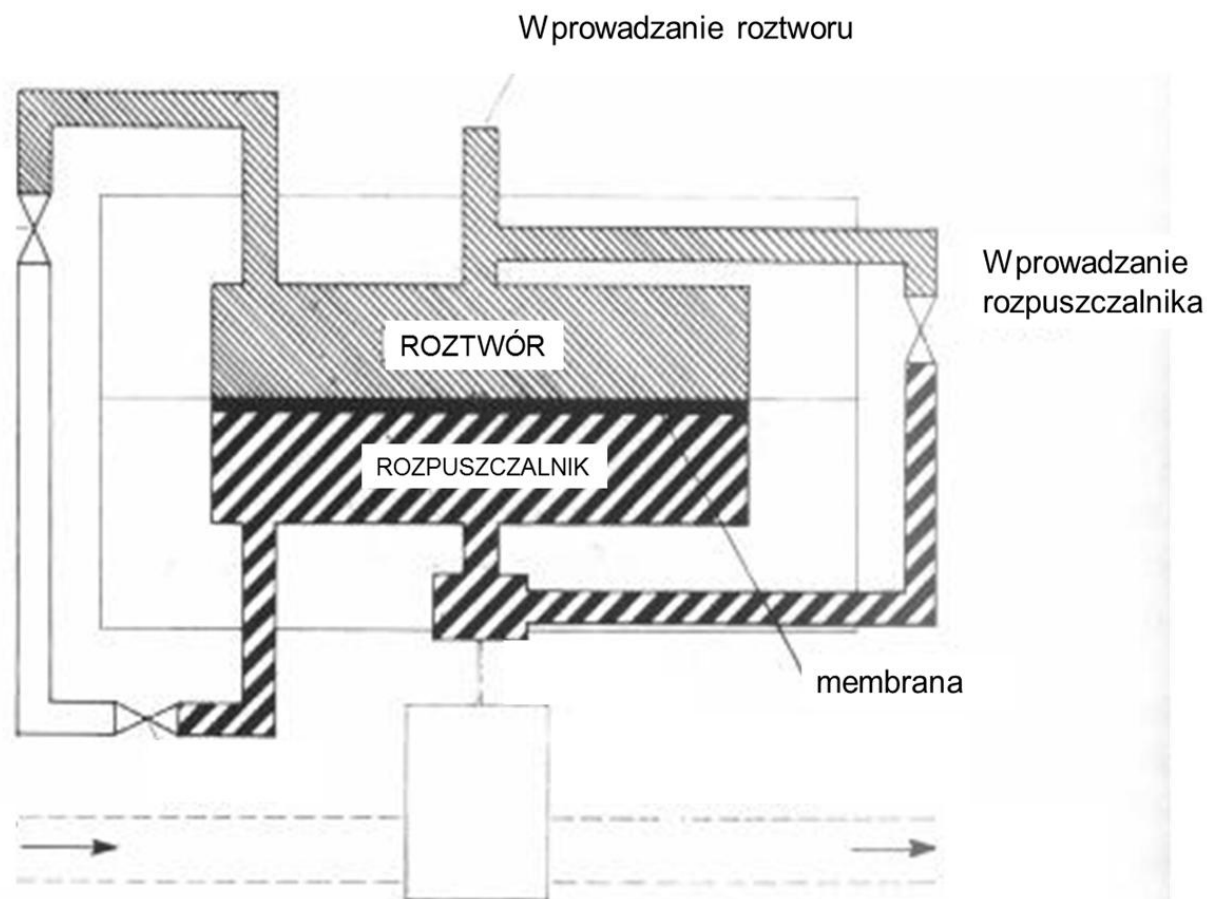
OZNACZANIE LICZBOWO ŚREDNIEJ MASY CZĄSTECZKOWEJ

Osmometria

metoda
równowagi
dynamicznej

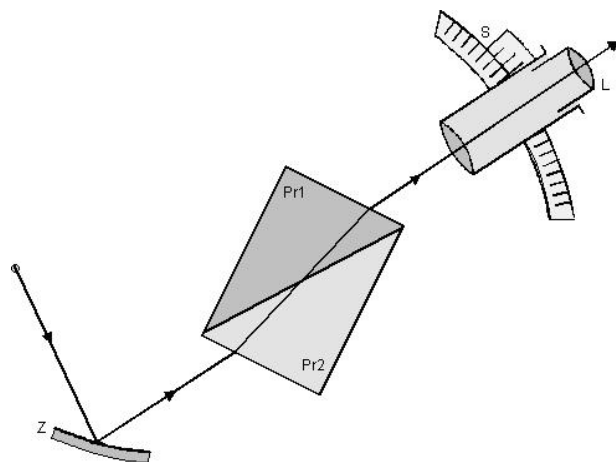
$$\left(\frac{\pi}{c} \right)_{c=0} = \frac{RT}{M_n}$$

π jest ciśnieniem osmotycznym



OZNACZANIE LICZBOWO ŚREDNIEJ MASY CZĄSTECZKOWEJ

POMIARY WSPÓŁCZYNNIKA REFRAKCJI



SPEKTROSKOPIA MAS CZĄSTECZEK

MALDI-MS ToF

Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry Time of Fly

Technika MALDI ToF jest stosunkowo nową techniką, umożliwiającą szybki i dokładny pomiar masy cząsteczkowej w zakresie $1 \pm 400\,000$ Da.

JONIZACJA PRÓBKII METODĄ MALDI

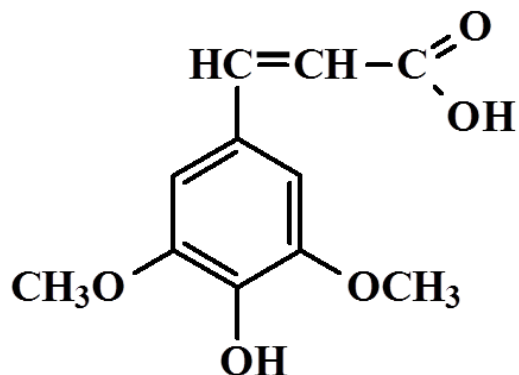
Wykorzystuje ona ideę **matrycy** pośredniczącej w przekazywaniu energii do badanej substancji, ułatwiającej jonizację próbki i umożliwiającej badanie substancji nielotnych, wielkocząsteczkowych, polarnych.

Matrycami stosowanymi w technice MALDI są substancje, które:

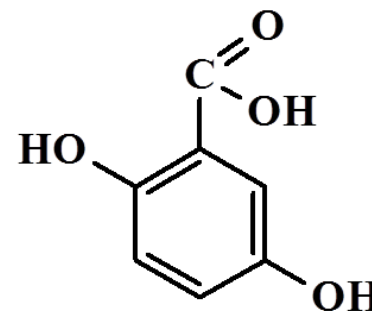
- dobrze absorbują promieniowanie z zakresu UV
 - łatwo sublimują
 - po desorpcji dostarczają dużej ilości jonów (protonów) potrzebnych do jonizacji badanej substancji.
-

MALDI-MS ToF

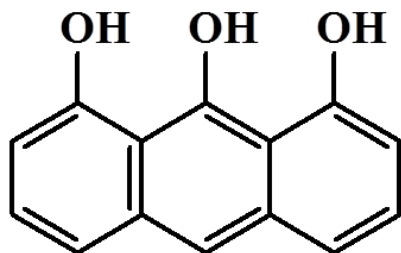
MATRYCE



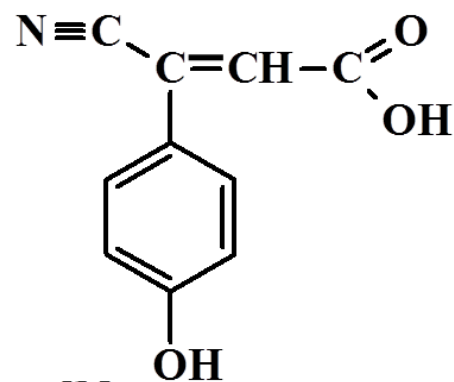
SIN (sinapinic acid)
kwas 3,5-dimetoksy-4-hydroksycynamonowy



DBH (gentisic acid)
kwas 2,5-dihydroksybenzoesowy



Dithranol
1,8,9-trihydroksyantracen



α -CN
kwas α -cyjano-4-hydroksycynamonowy

POMIAR CZASU PRZELOTU JONÓW – TECHNIKA TOF (*time of flight*)

W spektrofotometrze ToF, wykorzystującym pomiar czasu przelotu jonów, analizator (ang. *drift space*) ma postać prostej rury, do której współosiowo wprowadzana jest wiązka jonów. Ponieważ jony o różnej masie (ściślej: stosunku m/z) poruszają się z różną prędkością, po przebyciu pewnej drogi w przestrzeni docierają do detektora z opóźnieniem zależnym od tej prędkości. Następnie odpowiedni układ elektroniczny przelicza zmierzony czas przelotu na odpowiadający mu stosunek m/z .



Przygotowanie próbki:

- + substancja oznaczana
- + rozpuszczalnik
- + matryca
- + substancje ułatwiające powstawanie jonów
(kwas trifluorooctowy lub sole litowców i miedziowców)

Mieszaninę nanosi się na płytkę ze stali nierdzewnej i pozwala odparować rozpuszczalnikowi w strumieniu powietrza.

Próbkę wprowadza się do komory pomiarowej aparatu i usuwa powietrze (średnia droga swobodna jonów $\sim 1\text{m}$ wymaga próżni 10^{-6} - 10^{-7} Torr)

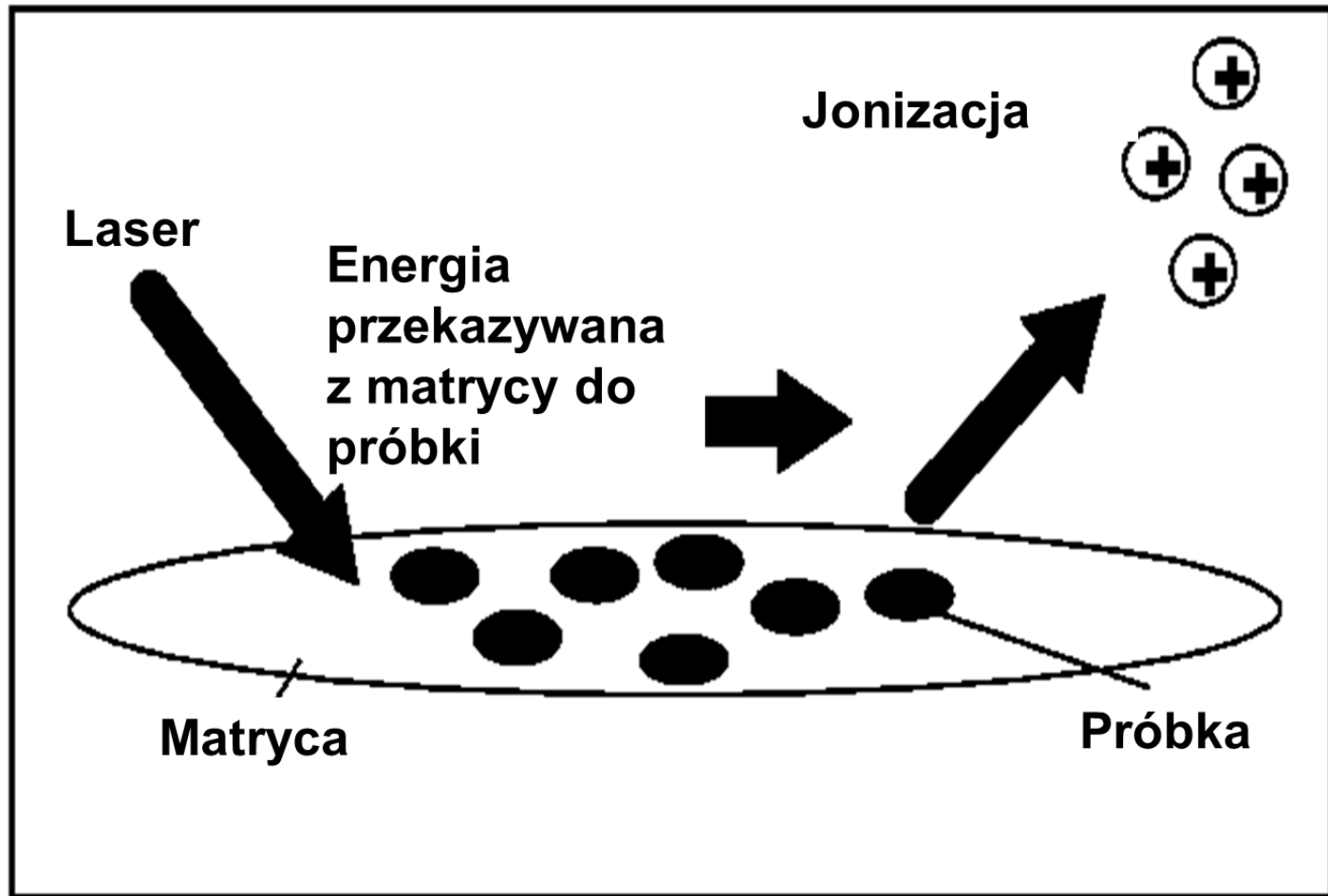
W aparacie wykorzystuje się laser gazowy N_2 , pracujący impulsowo w zakresie nadfioletu ($\lambda=337\text{nm}$)

Pomiar masy cząsteczkowej w spektrometrze MALDI-ToF-MS

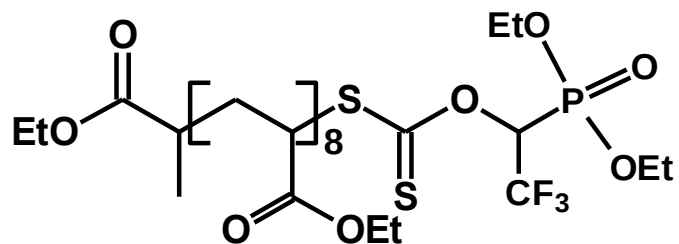
Skoncentrowany na powierzchni impuls laserowy wywołuje ciąg następujących po sobie reakcji:

- adsorpcja promieniowania, głównie przez materiał matrycy
 - odparowanie próbki na głębokość 2-3mm, wyrzucenie strumienia gazów prostopadle do powierzchni
 - dysocjacja termiczna matrycy
 - tworzenie jonów (głównie H^+ , K^+ , Na^+)
 - reakcje jonów z badaną substancją i matrycą , przyjmuje się, że możliwe są następujące drogi
 - ✓ dysocjacja termiczna z utworzeniem pary kation – anion
 - ✓ oderwanie elektronu
 - ✓ oderwanie lub przyłączenie protonu
 - ✓ przyłączenie kationu lub anionu
-

Pomiar masy cząsteczkowej w spektrometrze MALDI-ToF-MS

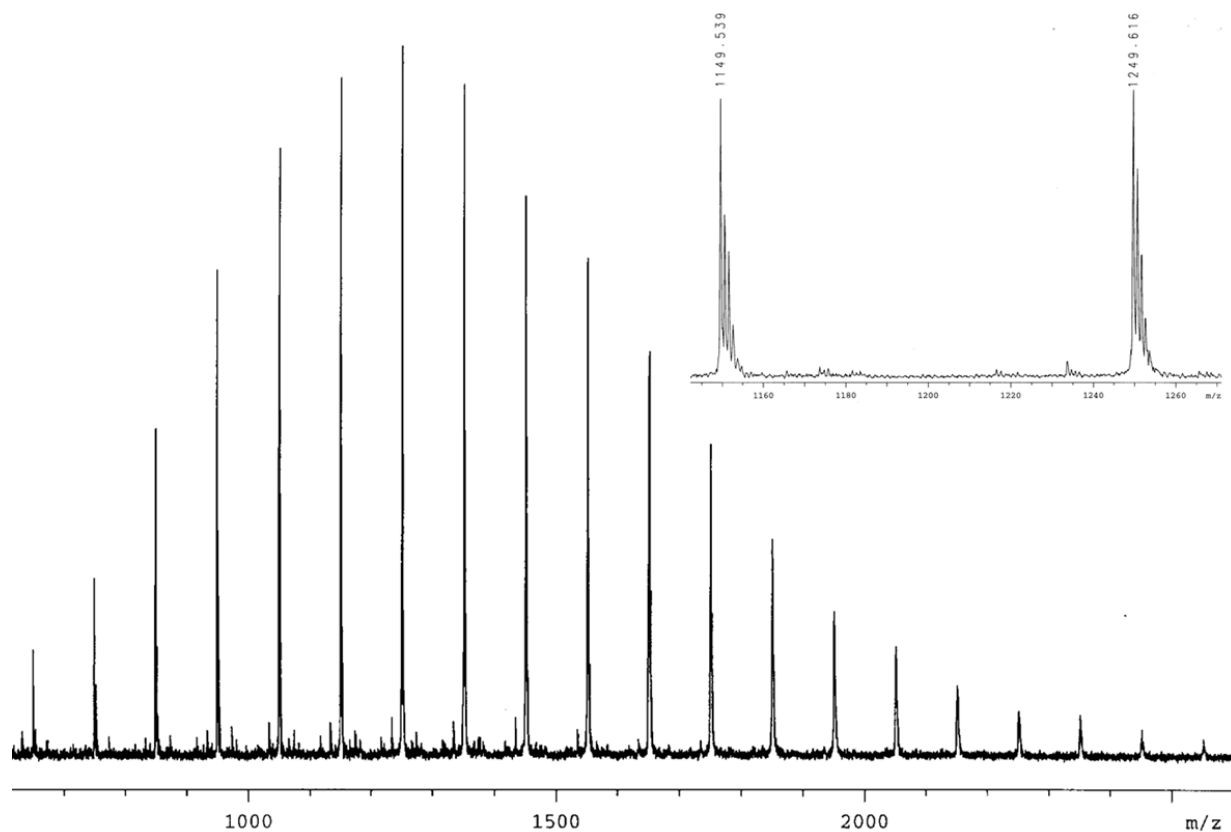


Pomiar masy cząsteczkowej w spektrometrze MALDI-ToF-MS

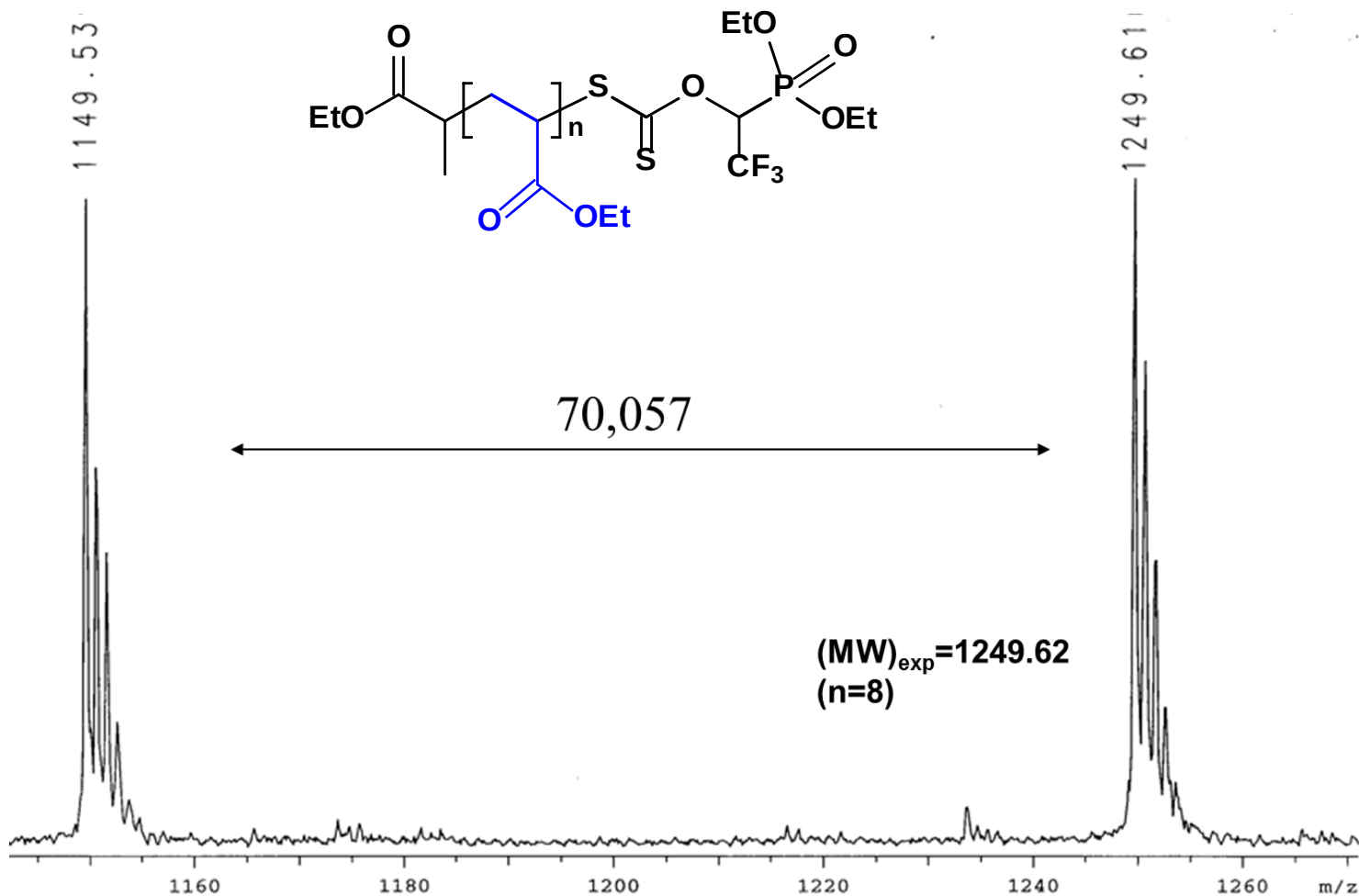


$(MW)_{th}=1250.41$

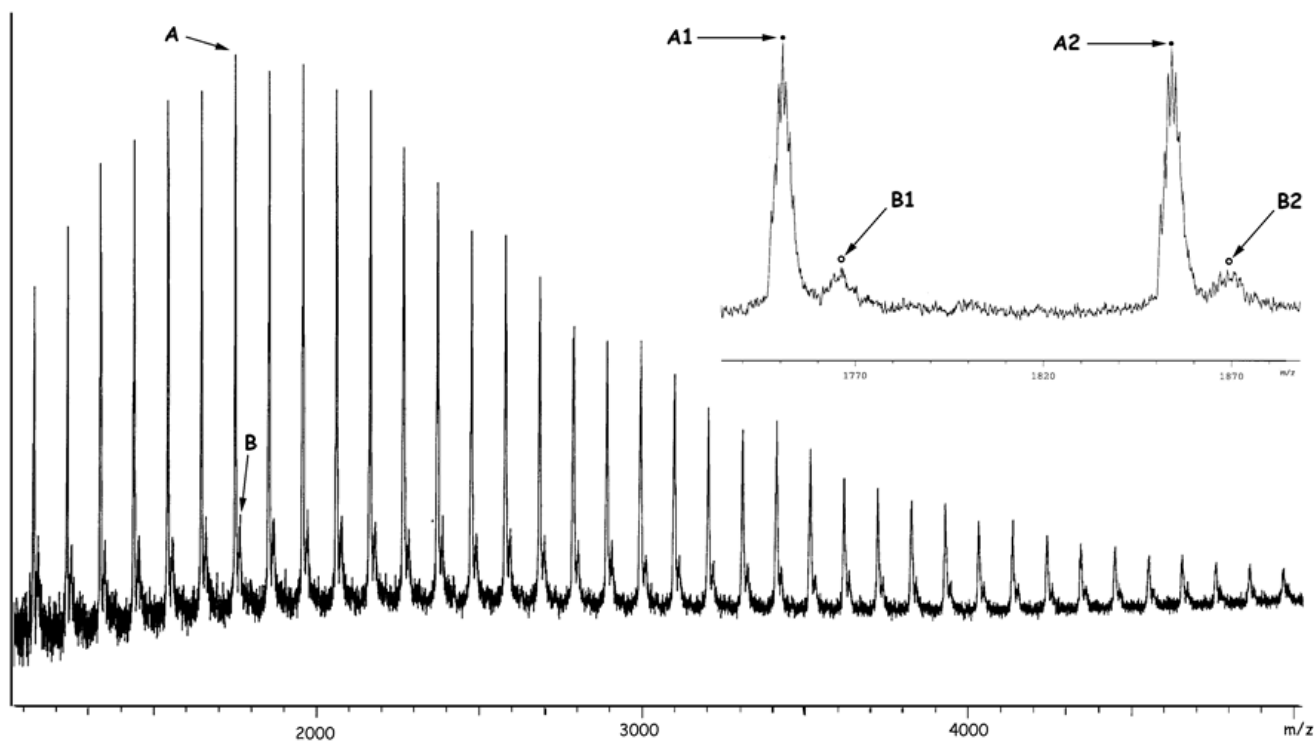
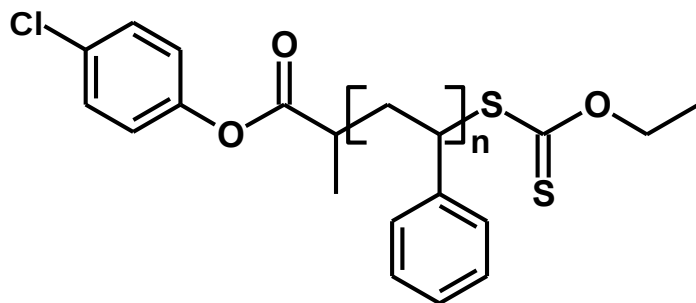
$(MW)_{exp}=1249.62$ (n=8)



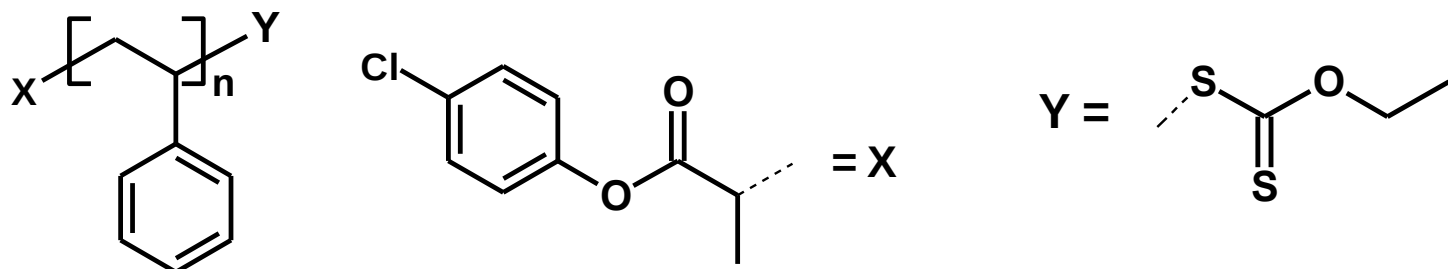
Pomiar masy cząsteczkowej w spektrometrze MALDI-ToF-MS



Pomiar masy cząsteczkowej w spektrometrze MALDI-ToF-MS



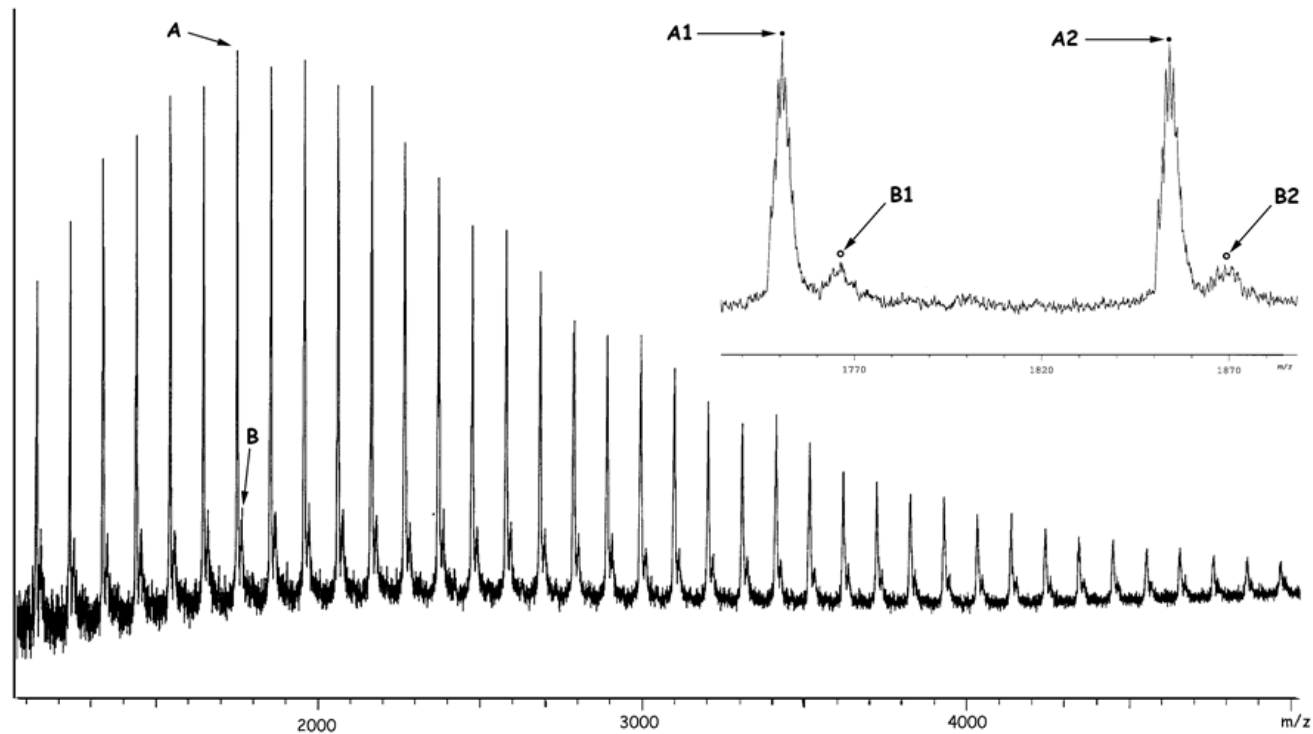
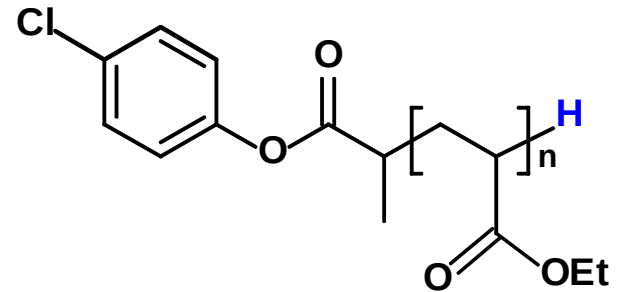
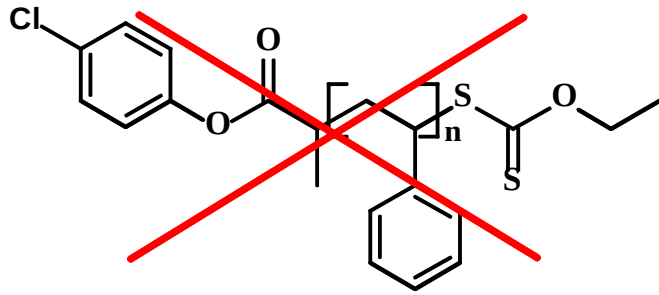
Pomiar masy cząsteczkowej w spektrometrze MALDI-ToF-MS



$n=14$, $m/z = 1748,9$; $n=15$, $m/z = 1853.1u$

	CHCH ₃ CO ₂ C ₆ H ₄ Cl (X)	183,6228		H	1,00782502		
	CS ₂ OC ₂ H ₅ (Y)	120,9782		Ag	107,8681		
DLP	C ₁₂ H ₂₃ O ₂ (Z)	199,3145		Li	6,9409		
n	12	13	14	15	16	17	18
XM_nY	1662,2943	1766,4464	1870,5985	1974,7506	2078,9027	2183,0548	2287,2069
XM _n X	1724,9389	1829,091	1933,2431	2037,3952	2141,5473	2245,6994	2349,8515
YM _n Y	1599,6497	1703,8018	1807,9539	1912,1060	2016,2581	2120,4102	2224,5623
Zm _n Z	1756,3223	1860,4744	1964,6265	2068,7786	2172,9307	2277,0828	2381,2349
YM _n Z	1677,9860	1782,1381	1886,2902	1990,4423	2094,5944	2198,7465	2302,8986
XM _n Z	1740,6306	1844,7827	1948,9348	2053,0869	2157,2390	2261,3911	2365,5432
XM_n+H	1542,3239	1646,4760	1750,6281	1854,7802	1958,9323	2063,0844	2167,2365
YM _n +H	1479,6793	1583,8314	1687,9835	1792,1356	1896,2877	2000,4398	2104,5919
ZM _n +H	1558,0156	1662,1677	1766,3198	1870,4719	1974,6240	2078,7761	2182,9282
XM _n -H	1540,3083	1644,4604	1748,6125	1852,7646	1956,9167	2061,0688	2165,2209
YM _n -H	1477,6637	1581,8158	1685,9679	1790,1200	1894,2721	1998,4242	2102,5763
ZM _n -H	1556,0000	1660,1521	1764,3042	1868,4563	1972,6084	2076,7605	2180,9126
Mn+2H	1359,7090	1463,8611	1568,0132	1672,1653	1776,3174	1880,4695	1984,6216
Mn-2H	1355,6776	1459,8297	1563,9818	1668,1339	1772,2860	1876,4381	1980,5902
XM _n Y-Ag	1554,4262	1658,5783	1762,7304	1866,8825	1971,0346	2075,1867	2179,3388
XM _n Y-Ag+Na	1577,4160	1681,5681	1785,7202	1889,8723	1994,0244	2098,1765	2202,3286
XM _n Y-Ag+Li	1561,3671	1665,5192	1769,6713	1873,8234	1977,9755	2082,1276	2186,2797

Pomiar masy cząsteczkowej w spektrometrze MALDI-ToF-MS



Stosowalność MALDI-ToF wobec różnych grup związków:

Dobry efekt:

peptydy, białka ($M < 200\ 000$), oligonukleotydy, oligosacharydy, polimery polarne zawierające heteroatom: poliwęglany, politlenki olefin, i cyklolefin ($M < 20\ 000$), kaliksareny.

Zadawalający efekt:

lipidy, związki metaloorganiczne, polikwasy i poliestry, polimery słabo polarne (polistyren)

Nie nadają się:

polisacharydy (niektóre mogą być badane w formie zmodyfikowanej, po zablokowaniu grup OH), teflon, poliolefiny: polietylen, polipropylen.

MALDI-MS ToF

BIOCHEMIA

do pomiaru mas cząsteczkowych peptydów, białek, nukleotydów, a także oligosacharydów i lipidów. Możliwość prześledzenia procesu fragmentacji jonu molekularnego i odtworzenia na tej podstawie np. sekwencji aminokwasów czyni z nich użyteczne narzędzie w badaniach strukturalnych białek (również w poznawaniu kodu DNA).

CHEMIA POLIMERÓW

Można wyznaczyć profil rozkładu mas cząsteczkowych, włącznie z wykonaniem pełnej statystyki tworzywa, tj. wyznaczeniem wartości M_n , M_w , M_z , współczynnika dyspersji M_n/M_w , określeniem grup końcowych, a także przy badaniu dendrymerów, fulerenów, badaniu mechanizmu polireakcji.

WARTO ZOBACZYĆ:

Webinar: MALDI ToF solutions for industrial polymers

<https://www.bruker.com/events/2019/polymer-analysis-with-maldi-tof-ms.html>



Characterization of Synthetic Polymers via Matrix Assisted Laser Desorption Ionization Time of Flight (MALDI-TOF) Mass Spectrometry

<https://www.jove.com/video/57174/characterization-synthetic-polymers-via-matrix-assisted-laser>

Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization-Time of Flight Mass Spectrometry in Clinical Microbiology

<https://news.mayocliniclabs.com/2019/01/15/matrix-assisted-laser-desorption-ionization-time-of-flight-mass-spectrometry-in-clinical-microbiology/>

Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization Time of Flight (MALDI-TOF) Mass Spectrometric Analysis of Intact Proteins Larger than 100 kDa

<https://www.jove.com/video/50635/matrix-assisted-laser-desorptionionization-time-flight-maldi-tof-mass>

OZNACZANIE WAGOWO ŚREDNIEJ MASY CZĄSTECZKOWEJ

Rozpraszanie światła.

Pomiar ten wykorzystuje zjawisko przejścia światła przez rozpuszczalnik lub roztwór, w wyniku, czego światło to traci energię na skutek absorpcji, przemiany w energię cieplną i energię rozpraszania.

Natężenie światła rozproszonego zależy od:

- stężenia substancji rozproszonej
- wielkości cząstek rozpraszających
- polaryzowalności tych cząstek w porównaniu z polaryzowalnością rozpuszczalnika.

$$\tau = Hc\overline{M}_w$$

$$H = \frac{32\pi^3 n_0^2 (dn/dc)^2}{3\lambda^4 N_0}$$

H - stała proporcjonalności,
n - współczynnik refrakcji, c - stężenie,
 τ - zmętnienie powstałe na skutek rozproszenia światła,
 $\overline{M}_w$ - wagowo średnia masa cząsteczkowa,
 λ - długość fali,
 N_0 - liczba Avogadra.

OZNACZANIE WAGOWO ŚREDNIEJ MASY CZĄSTECZKOWEJ

Ultrawirowanie:

Rozdzielanie cząsteczek względem ich wielkości następuje pod wpływem dużej siły odśrodkowej, działającej prostopadle do osi obrotu.

Takie rozmieszczenie cząsteczek nazywa się ***sedymencją***.

Wiskozymetria:

Pomiar lepkości roztworów.

Lepkość mierzy się w stężeniach roztworu ok. 0,5g/100ml rozpuszczalnika, oznaczając czas przepływu pewnej objętości przez kapilarę o ustalonej średnicy i długości.

Masa cząsteczkowa wyznaczona tą metodą nosi nazwę **lepkościowo średniej masy cząsteczkowej**.

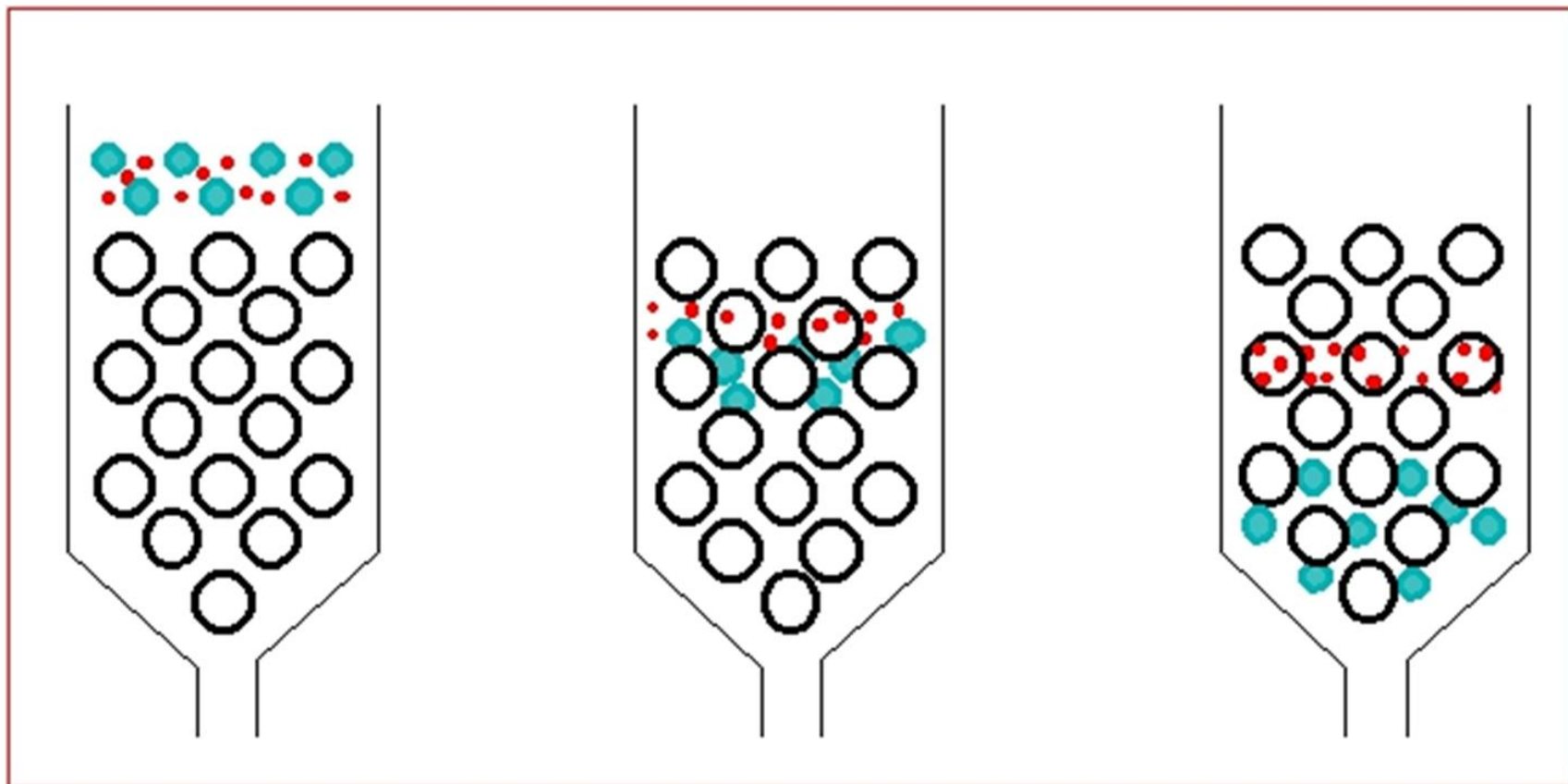
CHROMATOGRAFIA ŻELOWA

- chromatografia żelowa (gel permeation chromatography - GPC)
- chromatografia wykluczania według rozmiarów (size exclusion chromatography – SEC) - norma USA

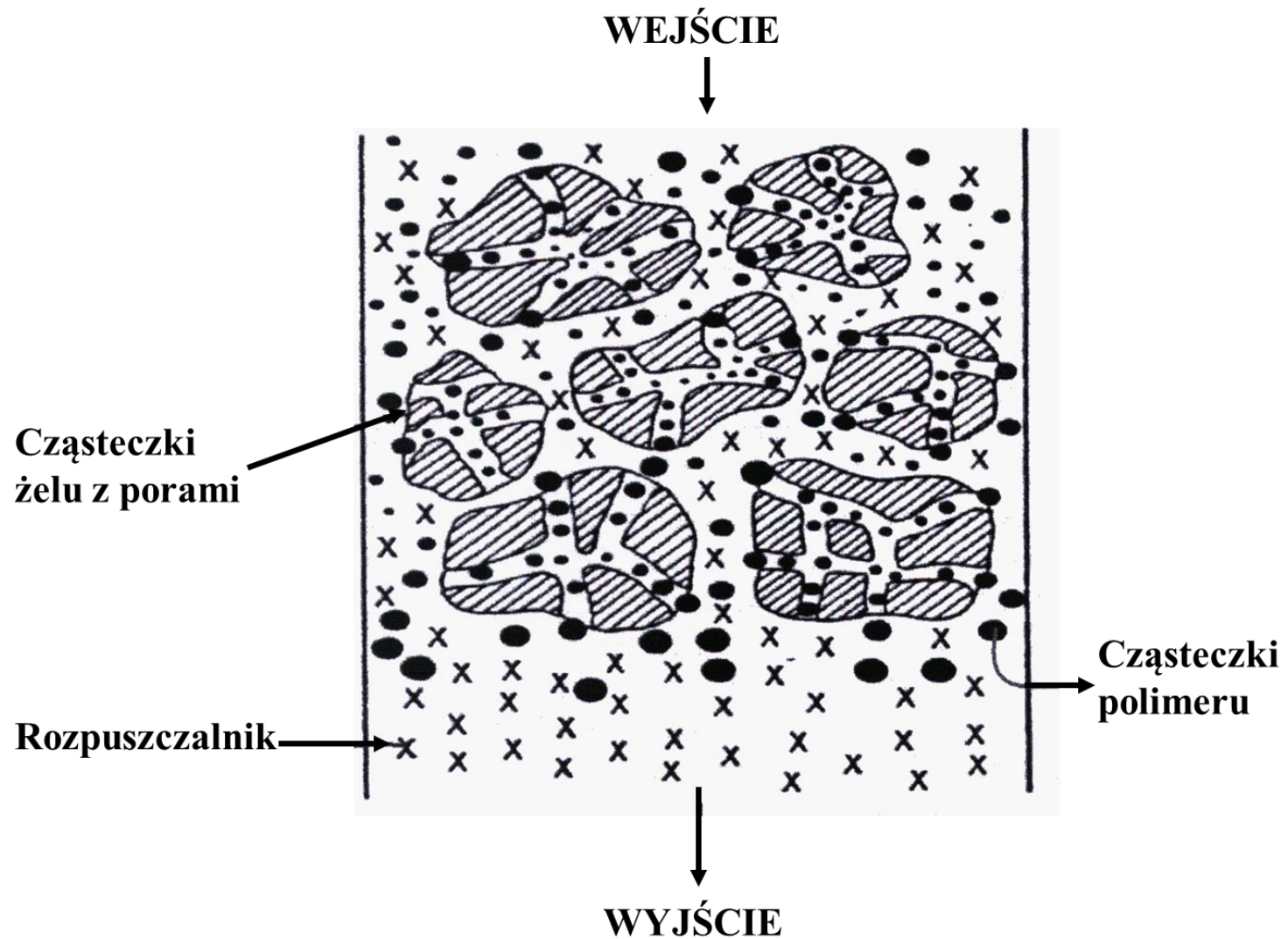
(IUPAC) - Komisja Nomenklaturowa Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej



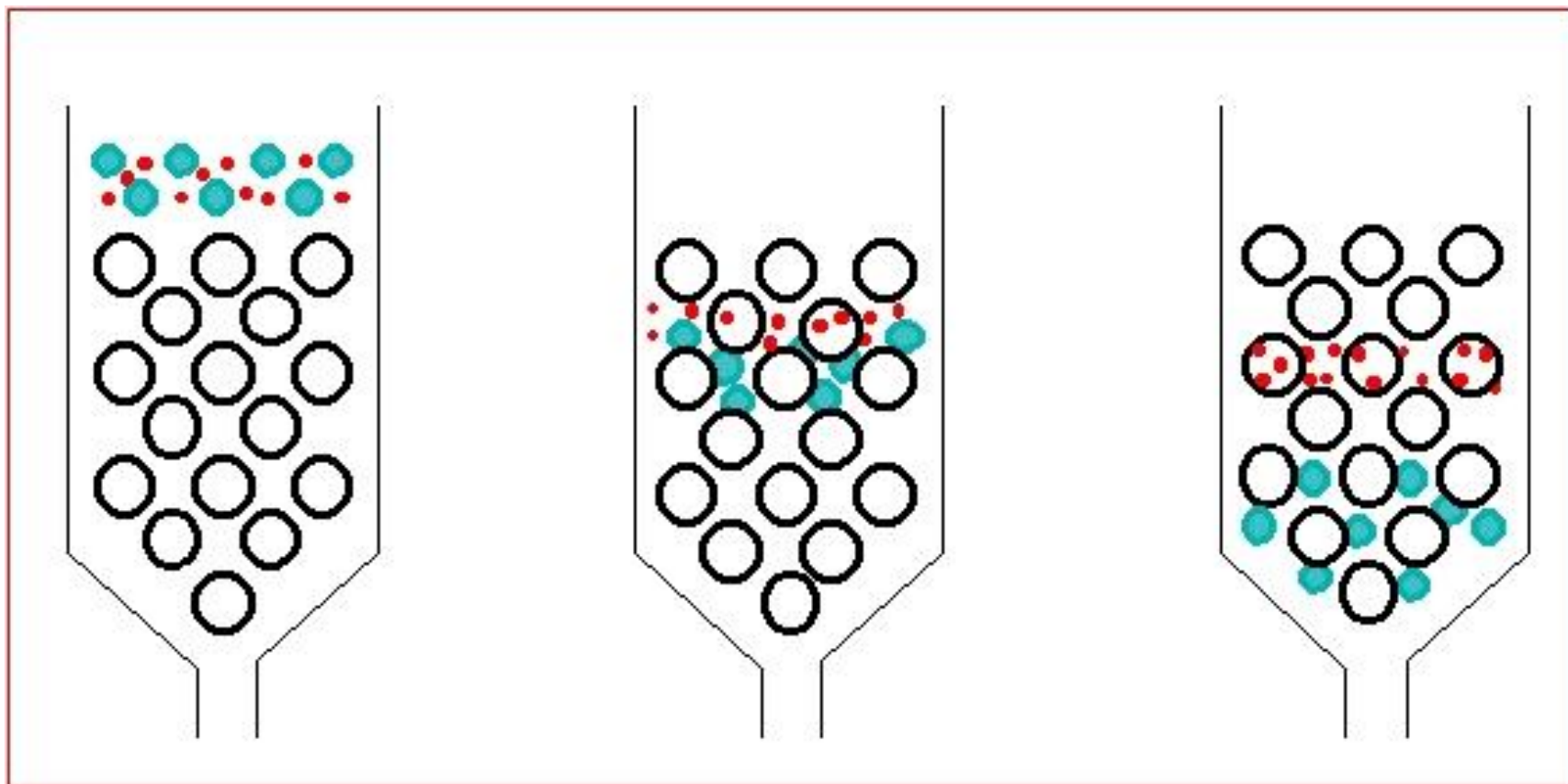
CHROMATOGRAFIA ŻELOWA



CHROMATOGRAFIA ŻELOWA

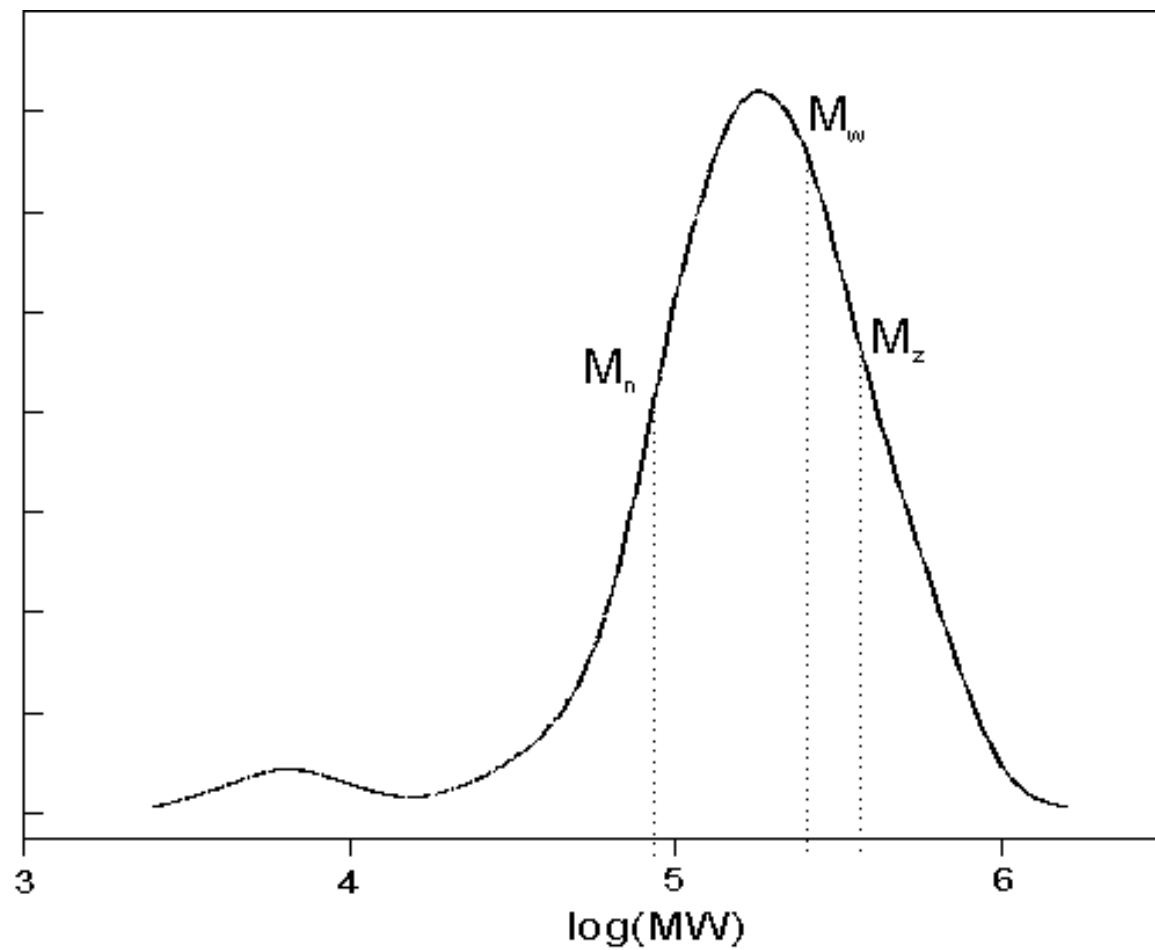


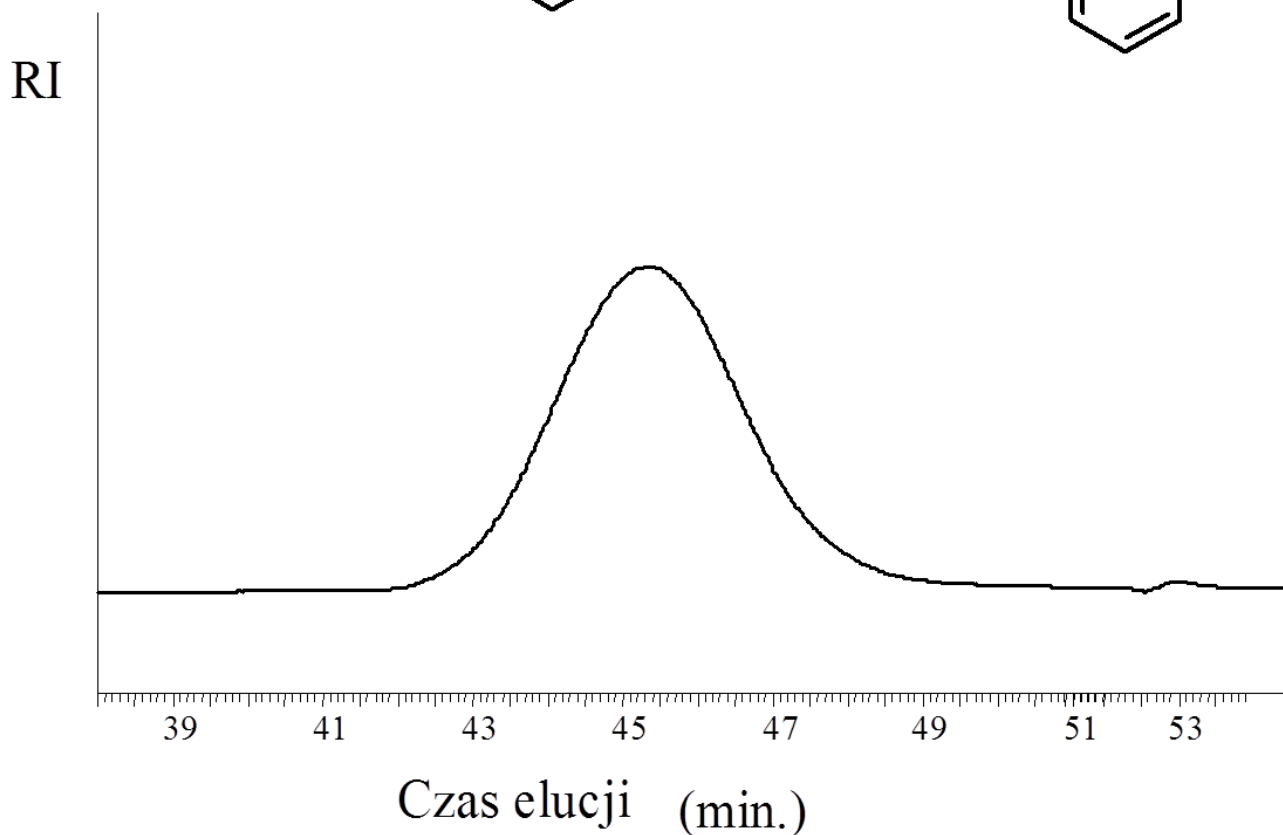
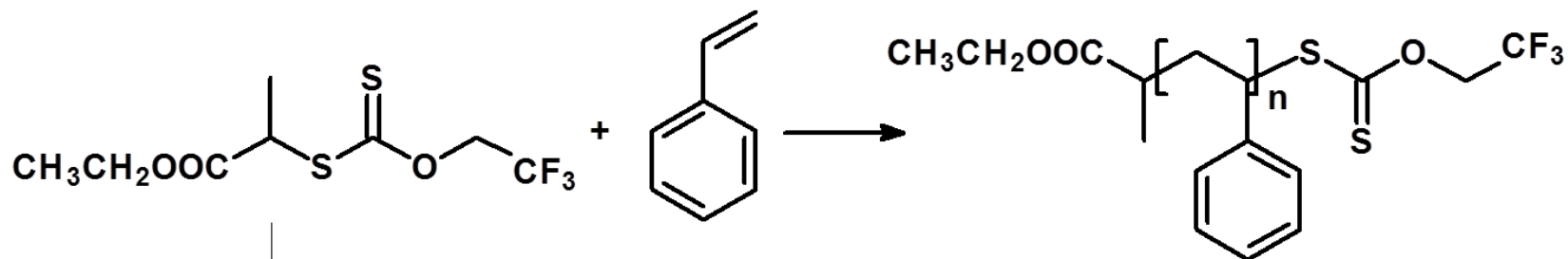
CHROMATOGRAFIA ŻELOWA



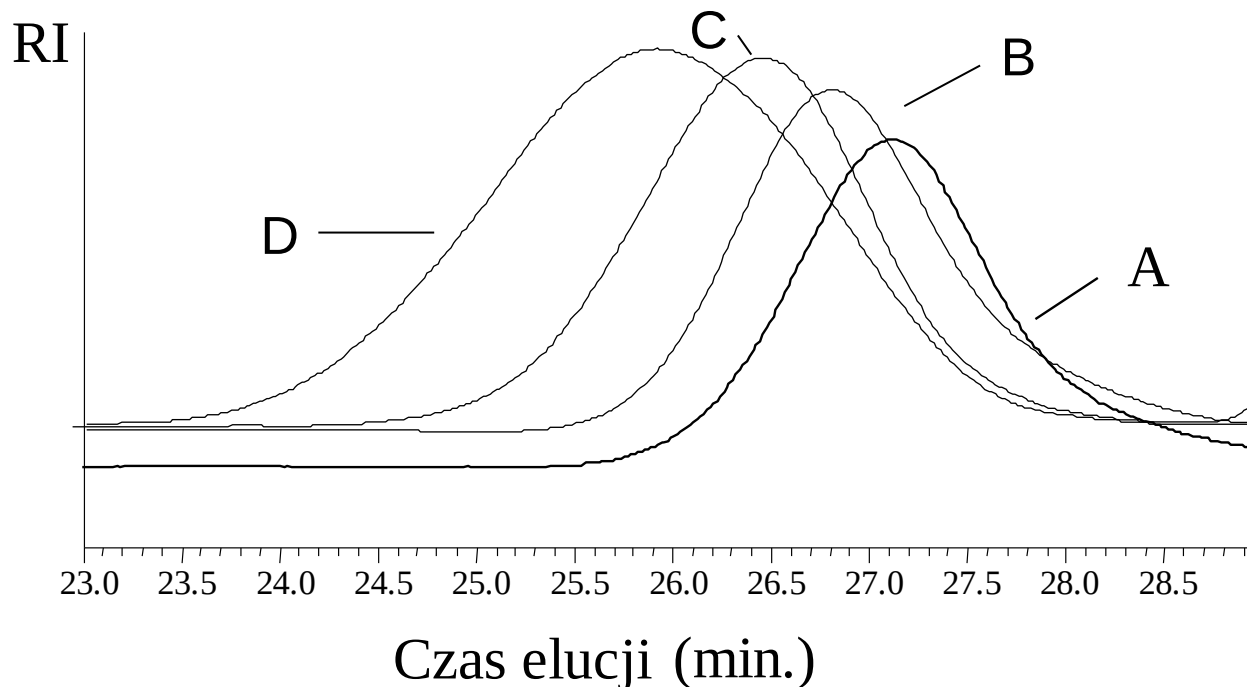
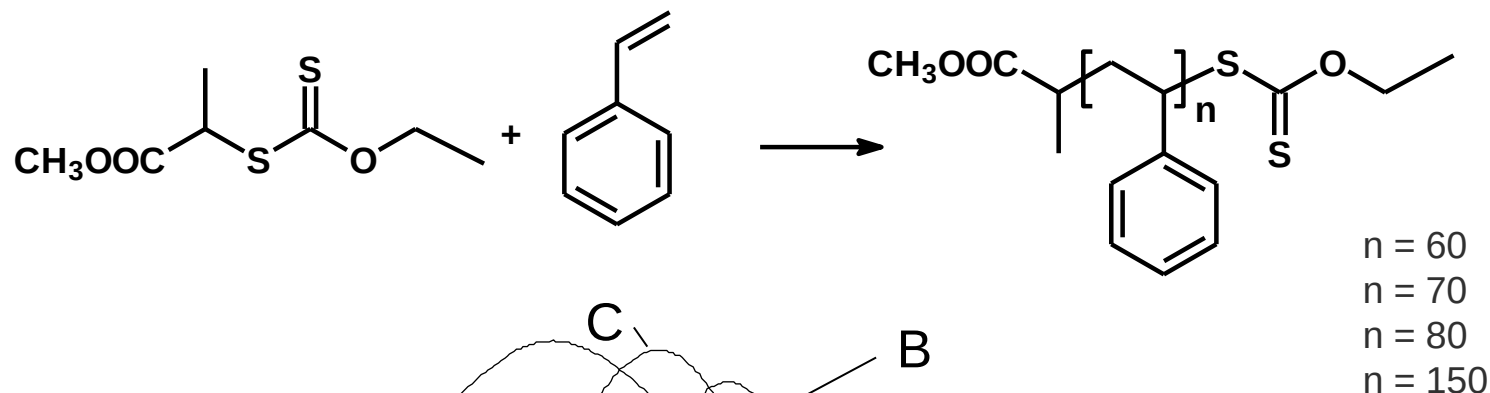
Detektorami w GPC mogą być: refraktometr dyferencyjny (opiera się na pomiarze współczynnika zmian załamania światła), wiskozymetr, fotometr UV/VIS i szereg innych

Wyznaczanie masy polimerów (SEC)





Chromatogram PSt, $M_{n \text{ exp}} = 2300$ ($M_w / M_n = 1.3$)

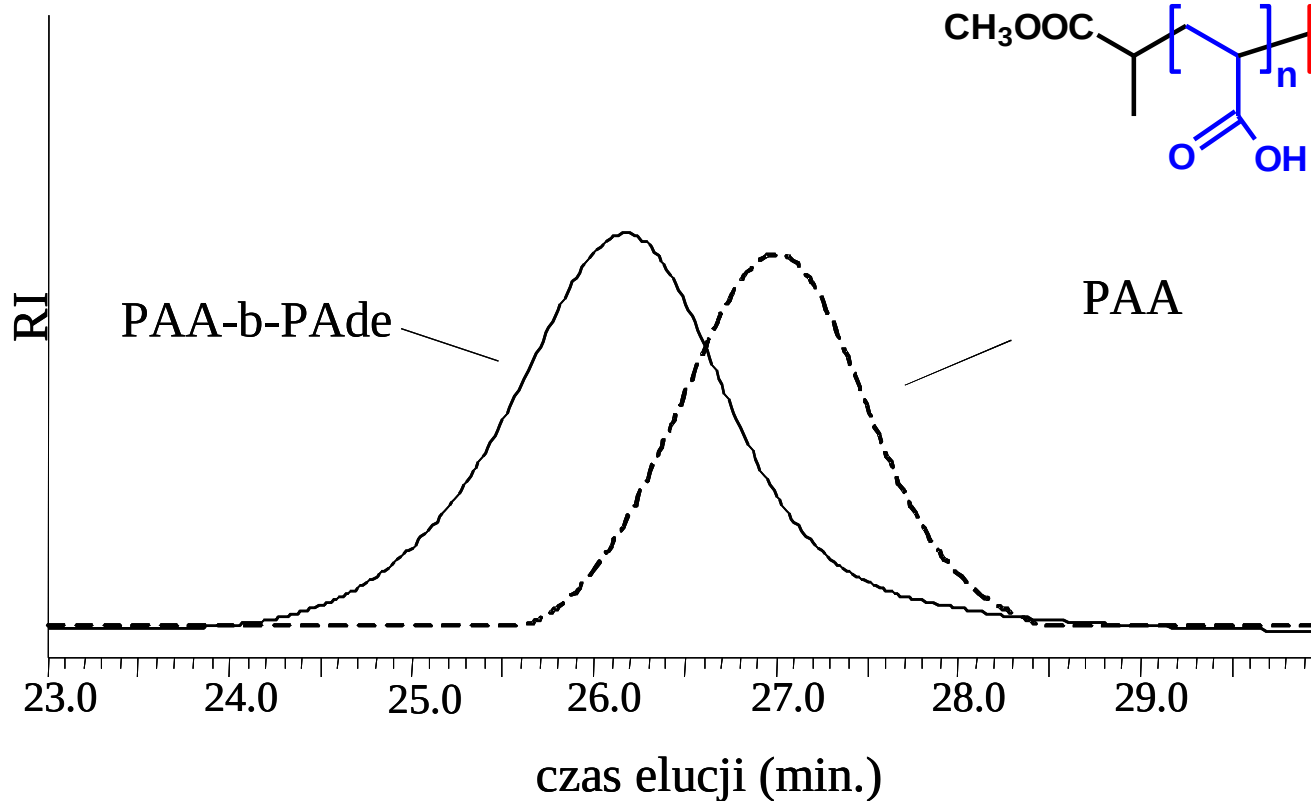
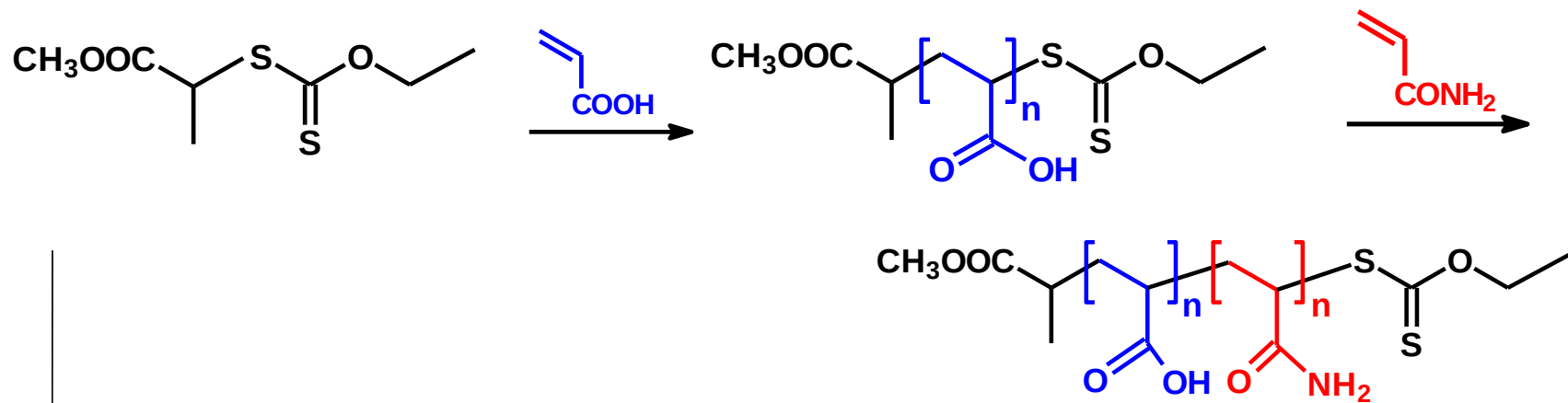


Chromatogramy homopolimerów styrenu (PS):

A – $M_{n \text{ exp}} = 6150$ ($M_w/M_n = 1,2$), B – $M_{n \text{ exp}} = 7070$ ($M_w/M_n = 1,25$),

C – $M_{n \text{ exp}} = 8100$ ($M_w/M_n = 1,25$), D – $M_{n \text{ exp}} = 14900$ ($M_w/M_n = 1,6$).

CHROMATOGRAFIA ŻELOWA Chromatogramy



Chromatogram prekursora PAA ($M_{n \text{ exp}} = 7\ 100$ ($M_w/M_n = 1.7$))

i jego kopolimeru PAA-b-PAdE ($M_{n \text{ exp}} = 11\ 400$ ($M_w/M_n = 1.6$)).

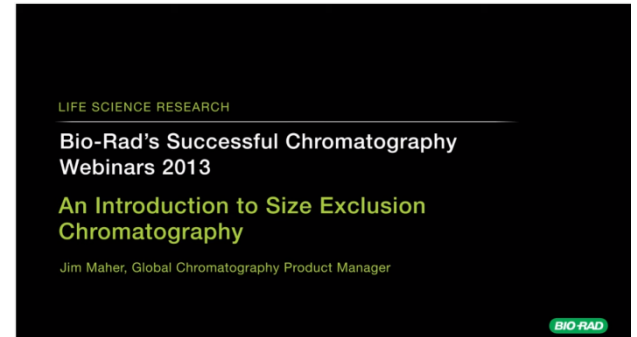
CHROMATOGRAFIA ŻELOWA zastosowanie

- ✓ rozdzielania złożonych mieszanin pochodzenia naturalnego.
 - ✓ spełnia nieocenioną rolę w badaniach podstawowych mechanizmów i kinetyki reakcji obejmujących polimery, zarówno reakcji powstawania związków wielkocząsteczkowych, jak i reakcji destrukcji i depolimeryzacji makrocząsteczek.
 - ✓ przydatna w opracowaniu i wdrażaniu do produkcji nowych polimerów, jak również w kontrolowaniu jakości produkcji.
 - ✓ dostępne są wypełnienia kolumn, które rozdzielają tylko związki małowcząsteczkowe,
 - ✓ metoda była z powodzeniem stosowana do badania tłuszczów, kwasów tłuszczowych, środków powierzchniowocząsteczkowych, polieterów, głównych składników ropy naftowej i węgla kamiennego itp.
 - ✓ jest pomocna w określaniu typu i stężenia małowcząsteczkowych dodatków w polimerach (rozpuszczalników, plastyfikatorów, antyutleniaczy, i innych).
 - ✓ na kolumnach o dużych rozmiarach można rozdzielać duże objętości próbek w skali preparatywnej
 - ✓ jest stosowana do badania charakteru i rozkładu rozgałęzień w polimerach
 - ✓ do rozdzielania struktur nadcząsteczkowych jakimi są mikrozele i cząsteczki zawiesin, a także do badania porowatej struktury żeli
-

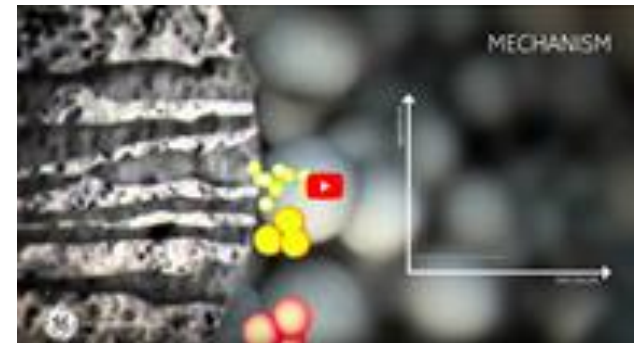
WARTO ZOBACZYĆ:

Webinar: An Introduction to Size Exclusion Chromatography

<https://www.youtube.com/watch?v=hCr8AS4rQCI>



<https://www.youtube.com/watch?v=oV5VB5kO3tQ>



<https://www.youtube.com/watch?v=rPRbqYWISEo>

MIKROSKOPIA SKANINGOWA

Skaningowy mikroskop elektronowy

(SEM od ang. *Scanning Electron Microscope*)

Skaningowy mikroskop tunelowy

(STM od ang. *Scanning Tunneling Microscope*)

Mikroskop sił atomowych

(AFM od ang. *Atomic force microscope*).

Skonstruowano różne odmiany mikroskopów STM i AFM spośród których najbardziej znane to:

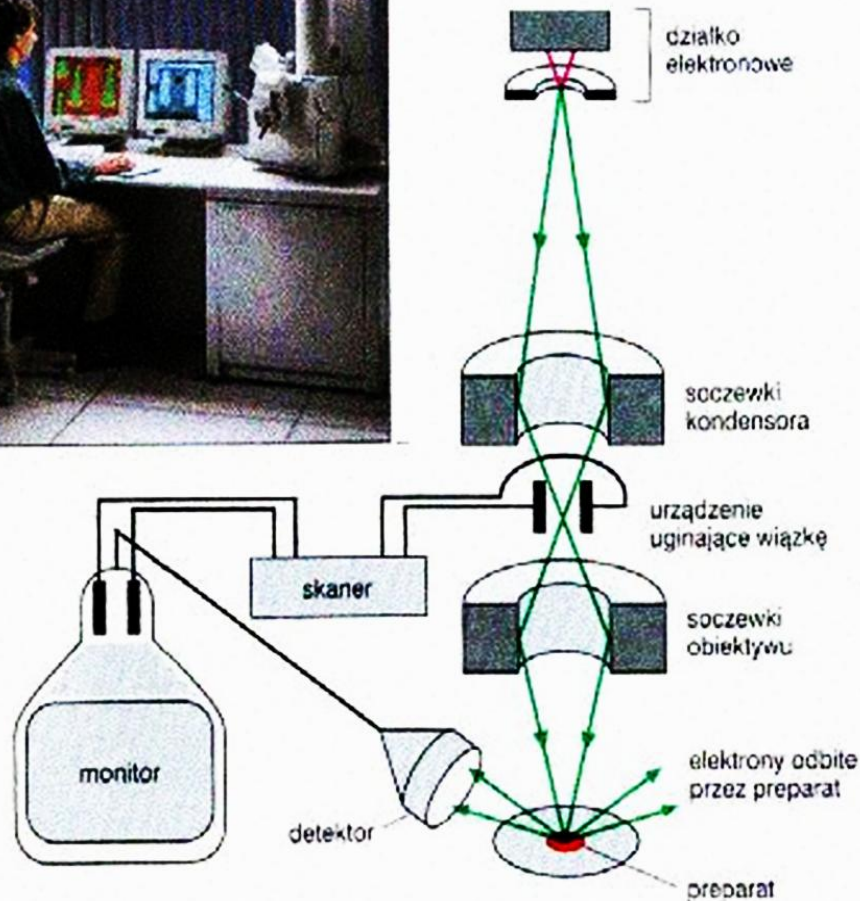
mikroskop sił tarcia (FFM od ang. *Friction force microscope*)

mikroskop optyczny bliskiego pola (SNOM od ang. *Scanning near-field optical microscope*),

mikroskop sił magnetycznych (MFM od ang. *Magnetic force microscope*)

mikroskop sił elektrostatycznych (EFM od ang. *Electrostatic force microscope*).

SKANINGOWY MIKROSKOP ELEKTRONOWY (SEM)



Wiązka elektronów jest kierowana na badaną próbkę. Jednak nie jest ona statyczna. Skupiona na powierzchni badanej próbki w plamkę o bardzo małej średnicy (do 0,1 nm), omiata wybrany prostokątny obszar powierzchni ruchem skanującym, linia po linii. Wiązka elektronów, wytworzona w dziale elektronowym, jest przyspieszana w polu elektrycznym o potencjale 0,1 30 kV i skupiana przez soczewki elektromagnetyczne; cewki odchylające nadają jej ruch skanujący. Elektrony wiązki, wnikające w próbkę na niewielką głębokość, częściowo z powrotem z niej wychodzą, ulegając tzw. wstecznemu rozproszeniu; większość z nich jednak pozostaje w próbce, tracąc energię w różnego rodzaju oddziaływaniach, czemu towarzyszy emisja elektronów wtórnych, elektronów Augera, promieni rentgenowskich, światła i innych rodzajów promieniowania

SKANINGOWY MIKROSKOP ELEKTRONOWY (SEM)

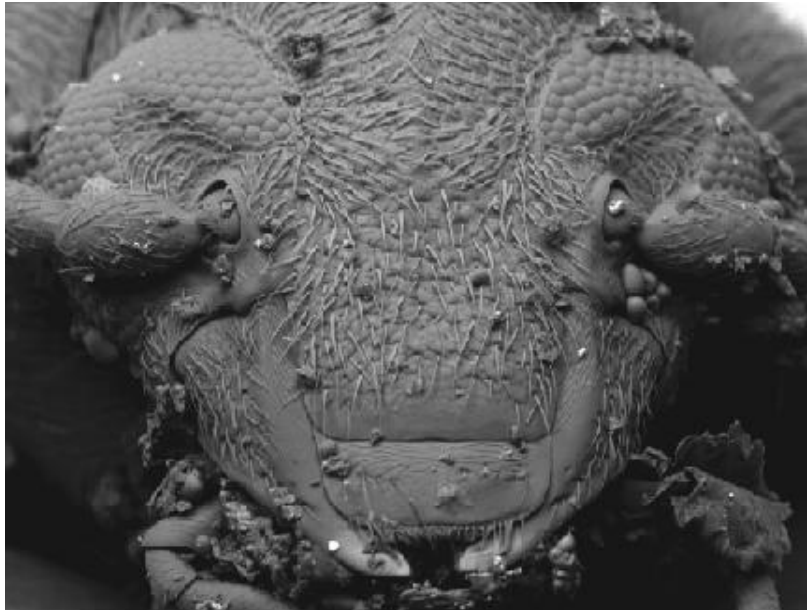
Detektory

Zwykle używa się różnych detektorów dla elektronów wtórnych (o małej energii) i dla elektronów wstecznie rozproszonych (o energii zbliżonej do energii elektronów bombardujących próbkę).

Zastosowanie do tworzenia obrazu detektora promieniowania rentgenowskiego, sprzężonego z analizatorem energii tego promieniowania (np. spektrometrem rentgenowskim) umożliwia dokonywanie analiz chemicznych wybranych obszarów, a nawet uzyskanie mapy składu chemicznego powierzchni próbki.

SEM odznaczają się bardzo dużą głębią ostrości, dzięki czemu stosuje się je do badania preparatów o nierównej powierzchni (przełomów materiałów konstrukcyjnych, całych mikroorganizmów, papieru, tkanin). W ostatnim trzydziestoleciu SEM znalazł zastosowanie we wszystkich prawie dziedzinach nauki i techniki, wszędzie tam, gdzie są potrzebne informacje o morfologii powierzchni i składzie chemicznym w mikroobszarach.

SKANINGOWY MIKROSKOP ELEKTRONOWY (SEM)



Głowa strąkowca fasolowego

(*Acanthoscelides obtectus*) - detektor BSE2 (backscattered electron) - tryb 3D (przestrzenny); tryb niskiej próżni (20 Pa); odległość robocza (WD) - 22.2 mm; napięcie przyspieszające 1.0 kV; powiększenie uzyskane pod mikroskopem-400

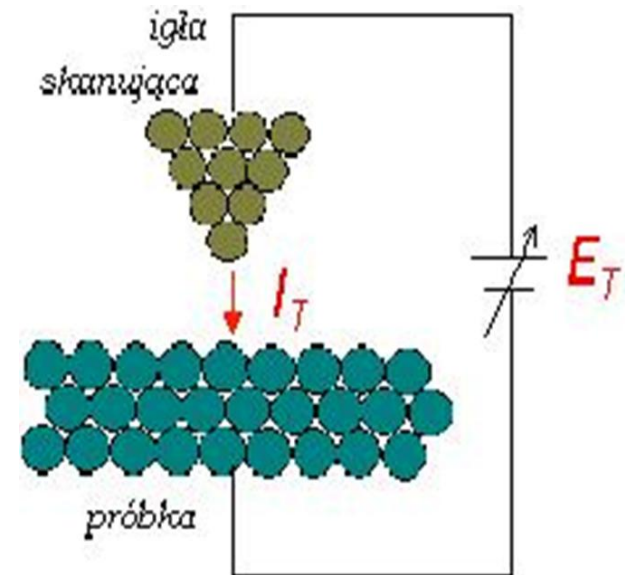
Preparaty skanowane w konwencjonalnym mikroskopie skaningowym elektronowym muszą przewodzić prąd elektryczny. Większość obiektów biologicznych nie przewodzi elektryczności, w związku z czym konieczne jest odpowiednie przygotowanie preparatu. Obejmuje ono zamrożenie w ciekłym azocie, liofilizację (usunięcie wody i wysuszenie), napylenie w komorze próżniowej cienką warstwą metalu, zazwyczaj jest to złoto lub platyna. Tak skomplikowaną preparatykę pozwala ominąć ESEM (Środowiskowy skaningowy mikroskop elektronowy).

SKANINGOWY MIKROSKOP TUNELOWY (STM)

Skaningowy Mikroskop Tunelowy, to najdokładniejszy obecnie mikroskop na świecie. Dzięki jego zastosowaniu możemy oglądać obrazy w rozdzielczości do $0,1 \text{ \AA}$, czyli możemy oglądać obiekty dziesięć razy mniejsze od rozmiaru atomu.

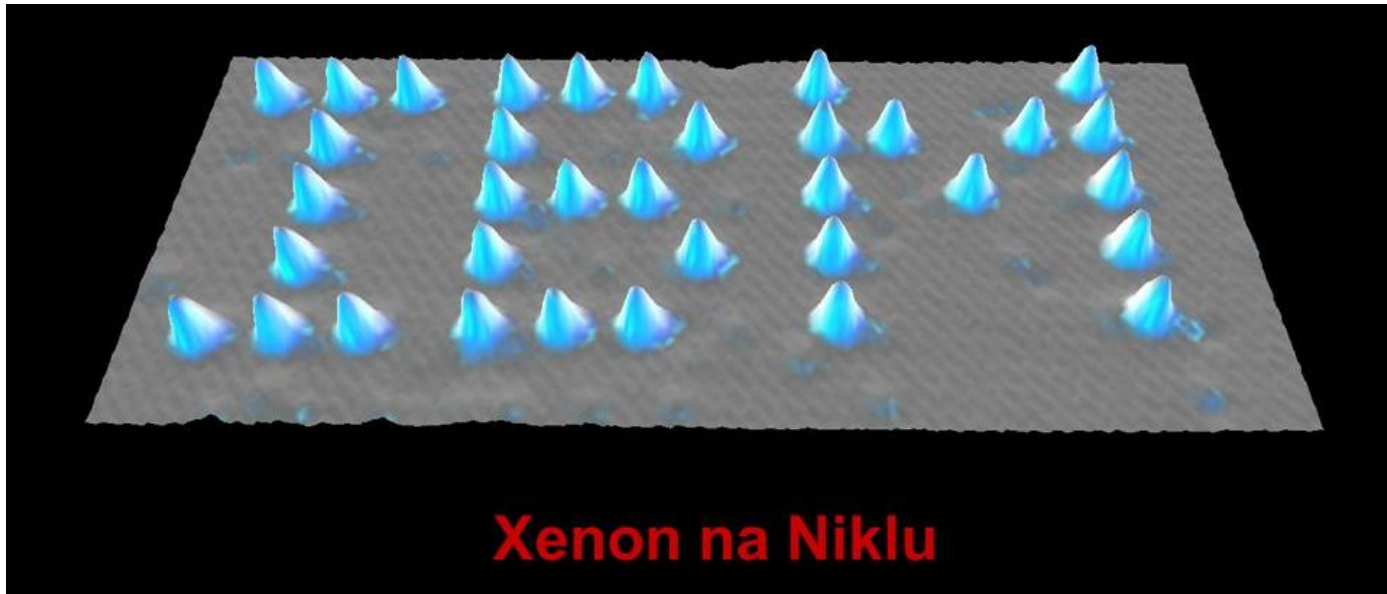
Technika ta wykorzystuje zjawisko tunelowego przejścia elektronu przez barierę potencjału istniejącą między dwoma atomami należącymi do dwóch elektrod będących przewodnikami lub półprzewodnikami.

Tunelowe przejście elektronu występuje wtedy, gdy odległość między tymi atomami jest rzędu wielkości atomowych (do $20 \text{ \AA}$). Aby utrzymać taką odległość pomiędzy próbką, a skanującą igłą wykorzystuje się piezoelektryki, materiały które pod wpływem pola elektrycznego odkształcają się. Dzięki takim odkształceniom można kontrolować położenie igły z dokładnością do $0,1 \text{ \AA}$.

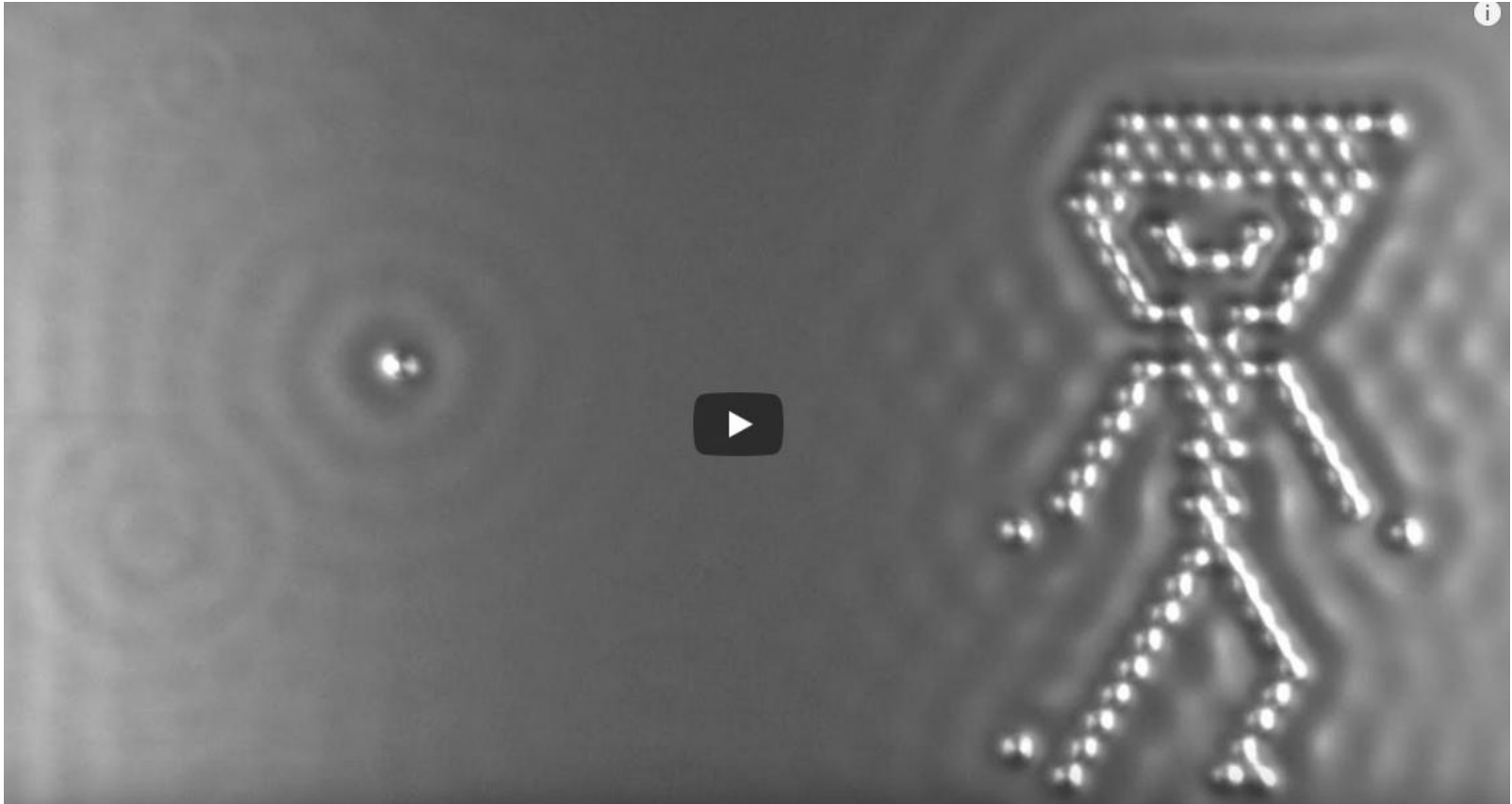


SKANINGOWY MIKROSKOP TUNELOWY (STM)

Badając powierzchnię jednego z metali naukowcy zaobserwowali, że do igły skanującej przyczepił się atom tego metalu i został przeniesiony na niewielką odległość. Okazało się, że można manipulować atomami i cząsteczkami na poziomie molekularnym. Tak powstał najmniejszy napis na świecie, mianowicie logo firmy IBM stworzone z 35 atomów ksenonu na podłożu z niklu.



SKANINGOWY MIKROSKOP TUNELOWY (STM)



<https://www.youtube.com/watch?v=oSCX78-8-q0>

METODY BADAŃ I OCENA WŁAŚCIWOŚCI TWORZYW POLIMEROWYCH

Badanie właściwości fizycznych i identyfikacja:

- gęstość i gęstość pozorna
- wilgotność
- chłonność wody
- identyfikacja tworzyw polimerowych

Badanie właściwości mechanicznych:

- badanie cech wytrzymałościowych podczas: rozciągania, ściskania, zgniatania
 - udarność
 - badania długotrwałe - pełzanie, wytrzymałość długotrwała
 - twardość
 - ścieralność
 - badanie wytrzymałości zmęczeniowej
 - badanie właściwości dynamicznych
-

METODY BADAŃ I OCENA WŁAŚCIWOŚCI TWORZYW POLIMEROWYCH

Badanie właściwości fizykochemicznych:

- lepkość
- właściwości optyczne
- krystaliczność polimerów
- badania nadcząsteczkowej budowy polimerów i oznaczanie ciężarów cząsteczkowych
- odporność na czynniki chemiczne klimatyczne i na starzenie
- właściwości cieplne i palność
- właściwości elektryczne

Inne

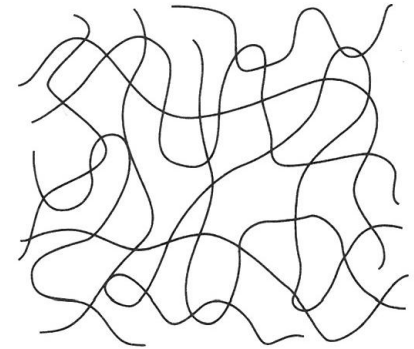
WARTO ZOBACZYĆ:

<https://www.youtube.com/watch?v=ISEXWB9LSGg>

<https://www.youtube.com/watch?v=oSCX78-8-q0>

STRUKTURA FIZYCZNA POLIMERÓW

POLIMERY AMORFICZNE – zgodnie z zasadami termodynamiki znajdują się w **stanie cieczy przechłodzonej**



POLIMERY KRYSTALICZNE – o mniej lub bardziej zdefiniowanej strukturze krystalicznej.

POLIMERY SEMIKRYSTALICZNE – makrołańcuchy częściowo w **fazie amorficznej**, a częściowo w **fazie krystalicznej**.

Model dwufazowy

Zwiększenie zawartości fazy krystalicznej powoduje wzrost:

- gęstości
 - twardości
 - odporności na ścieranie
 - wytrzymałości na rozciąganie
 - stabilności wymiarów.
-

STRUKTURA FIZYCZNA POLIMERÓW

POLIMERY AMORFICZNE

Stan szklisty (kruchy)

polimer ulega odkształceniu nieodwracalnemu (pęka)

Stan elastyczny

polimer ulega odkształceniu odwracalnemu elastycznemu
(odkształcenie znika po odjęciu siły)

Plastyczny (ciekły)

(polimer, powyżej temperatury płynięcia ulega odkształceniu odwracalnemu typu plastycznego)

Przejścia II rodzaju – przejście polimeru z jednego stanu w drugi w określonej temperaturze.

Temperatura kruchości, T_k

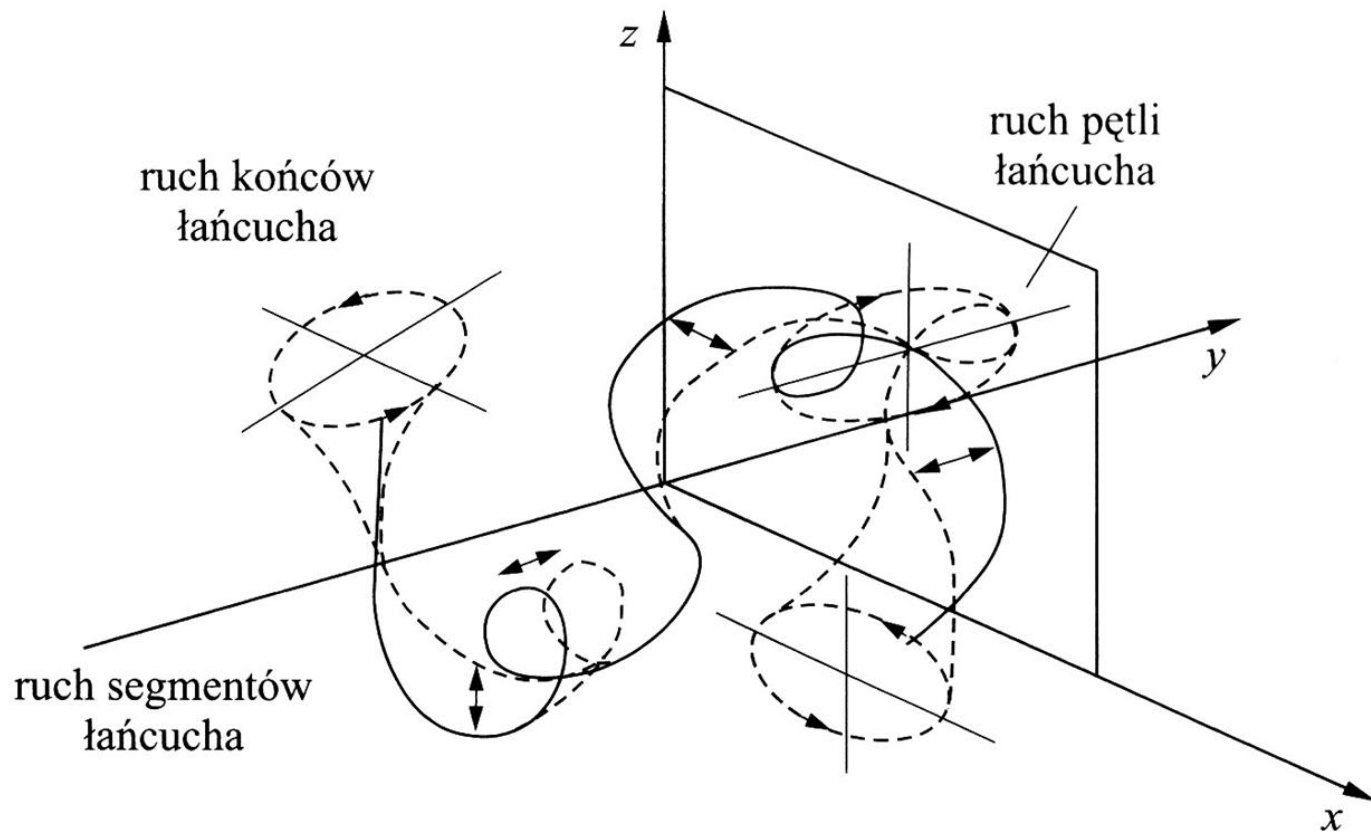
Temperatura zeszklenia, T_g

Temperatura płynięcia, T_f

w przypadku polimerów krystalicznych:

Temperatura topnienia T_m

STRUKTURA FIZYCZNA POLIMERÓW



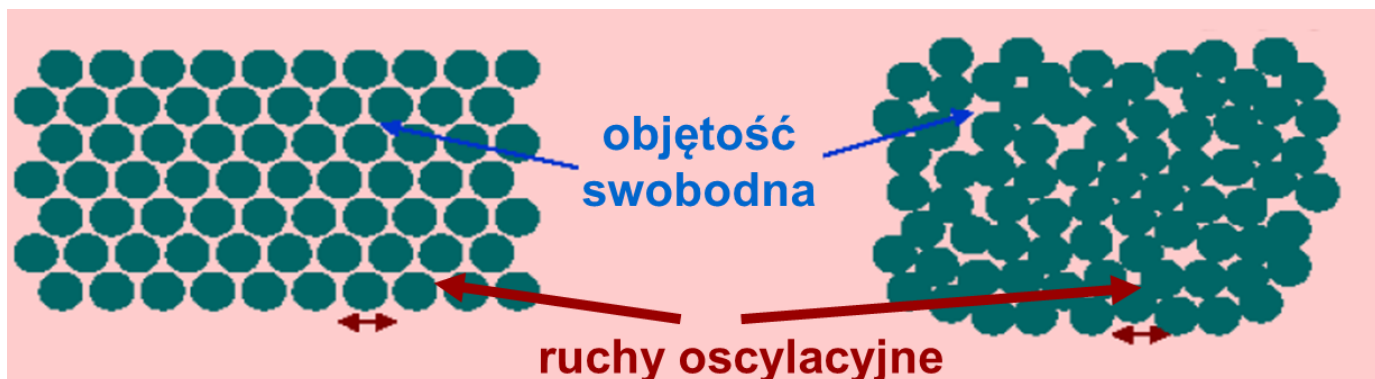
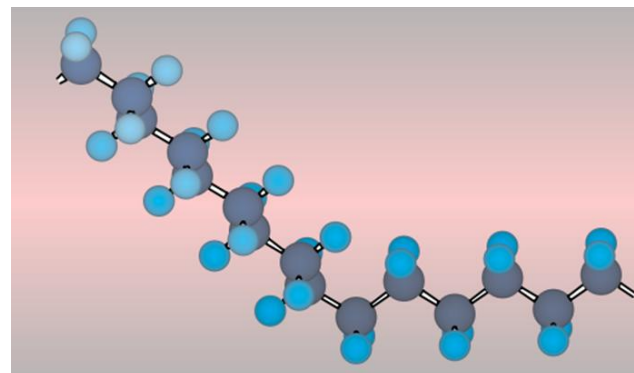
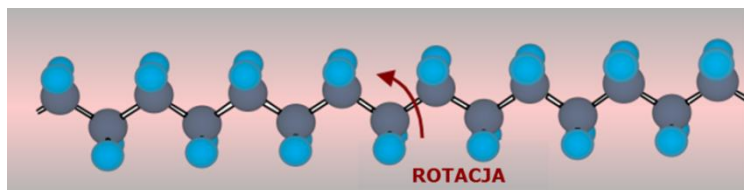
Ruchy segmentowe i obrotowe makrocząsteczki polimeru

Temperatura zeszklenia, T_g

Zmiany fazy amorficznej:

Poniżej T_g – polimer kruchy, zwarty i twardy – brak ruchów segmentowych jedynie drgania rotacyjne i oscylacyjne.

Kruchość – wynika z ograniczenia możliwości wykonywania drgań segmentowych



Temperatura zeszklenia, T_g

Ogrzewanie:

- wzrost energii kinetycznej cząsteczek polimeru
- wzrastają ruchy rotacyjne i wibracyjne

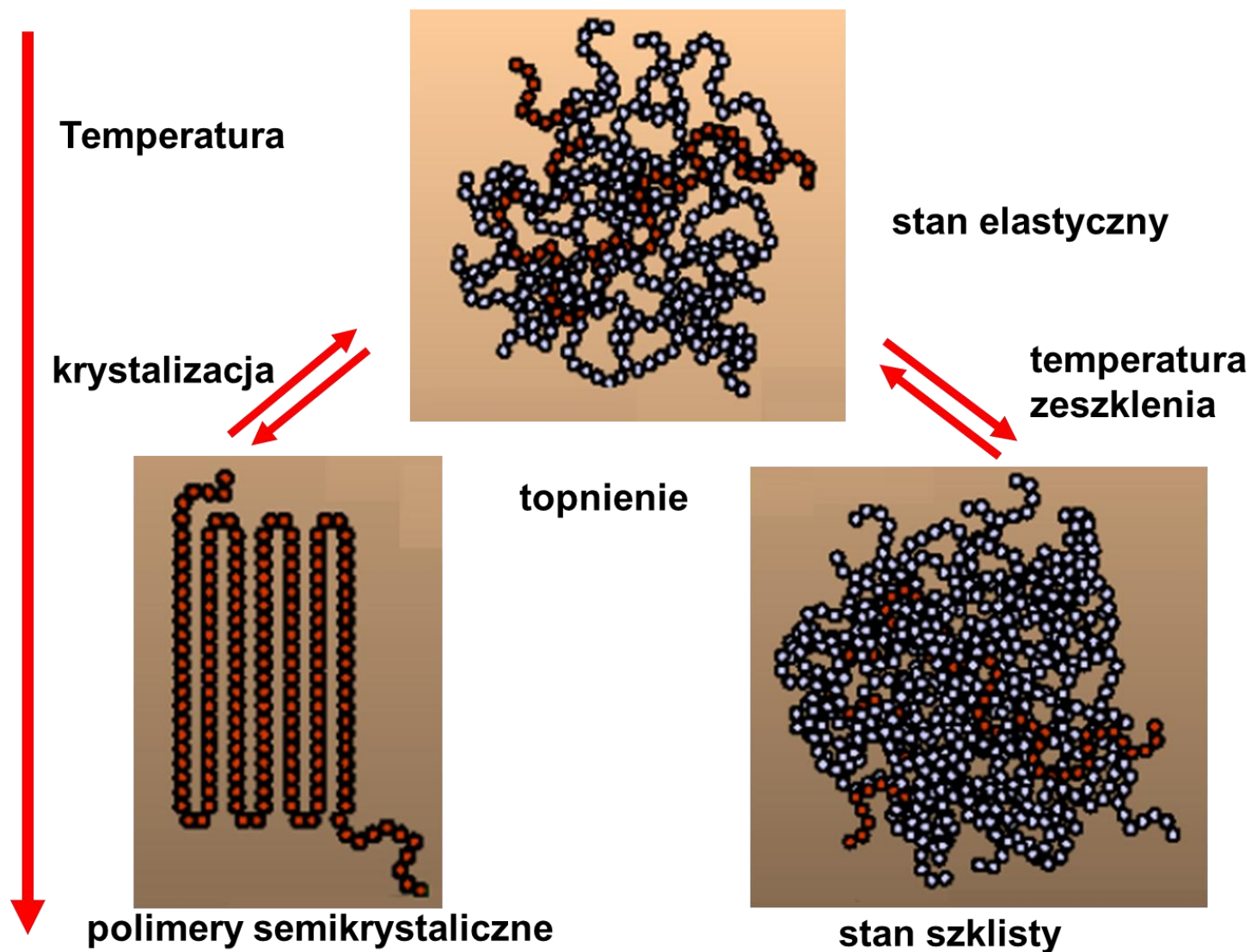
Ruchy segmentowe – wzajemne przemieszczanie się makrocząsteczek względem siebie (pomiędzy T_g a T_m w stanie elastycznym)

Przejście ze stanu cieklokrystalicznego do elastycznego i plastycznego.

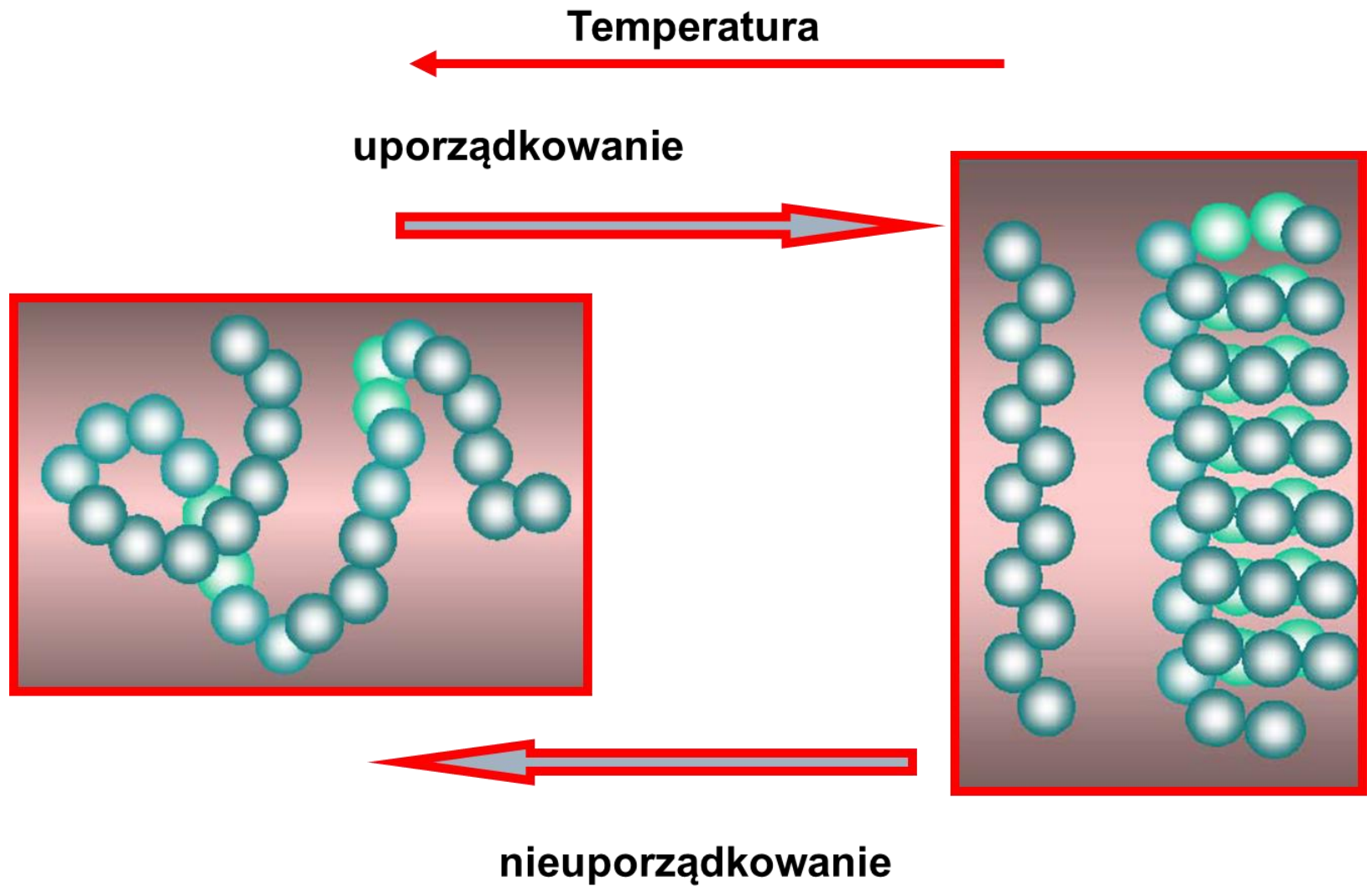
Powyżej T_g (stan elastyczny) polimer przezroczysty i giętki

Powyżej T_m (stan plastyczny) polimer płynny, topi się, lepkość się zmniejsza w miarę wzrostu temperatury.

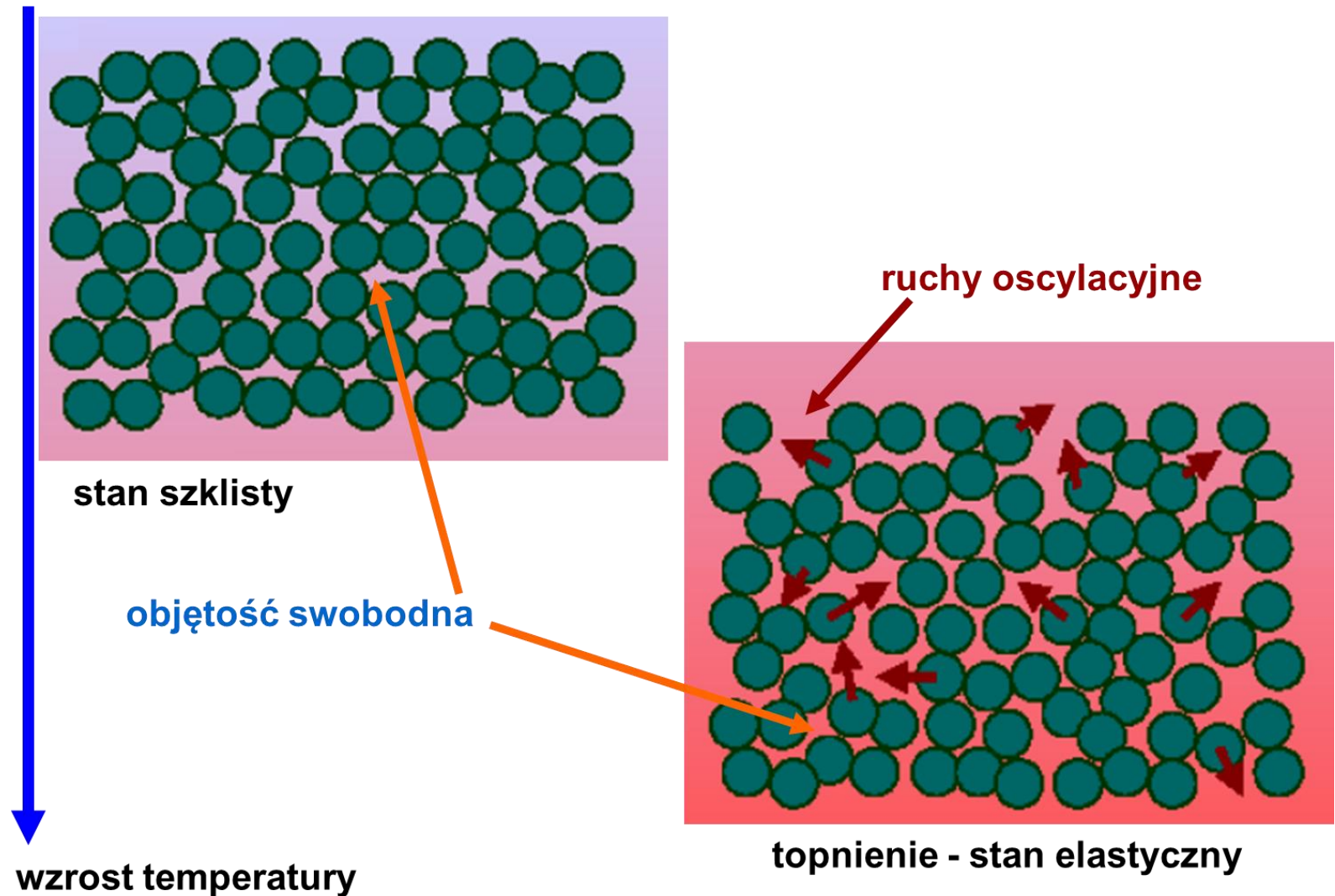
Ogrzewanie polimerów



Ogrzewanie polimerów



Objętość swobodna



Objętość swobodna

wg teorii Foxa i Flory'ego

Objętość swobodna

$$V_f = v - v_0$$

v – objętość właściwa w temp. T

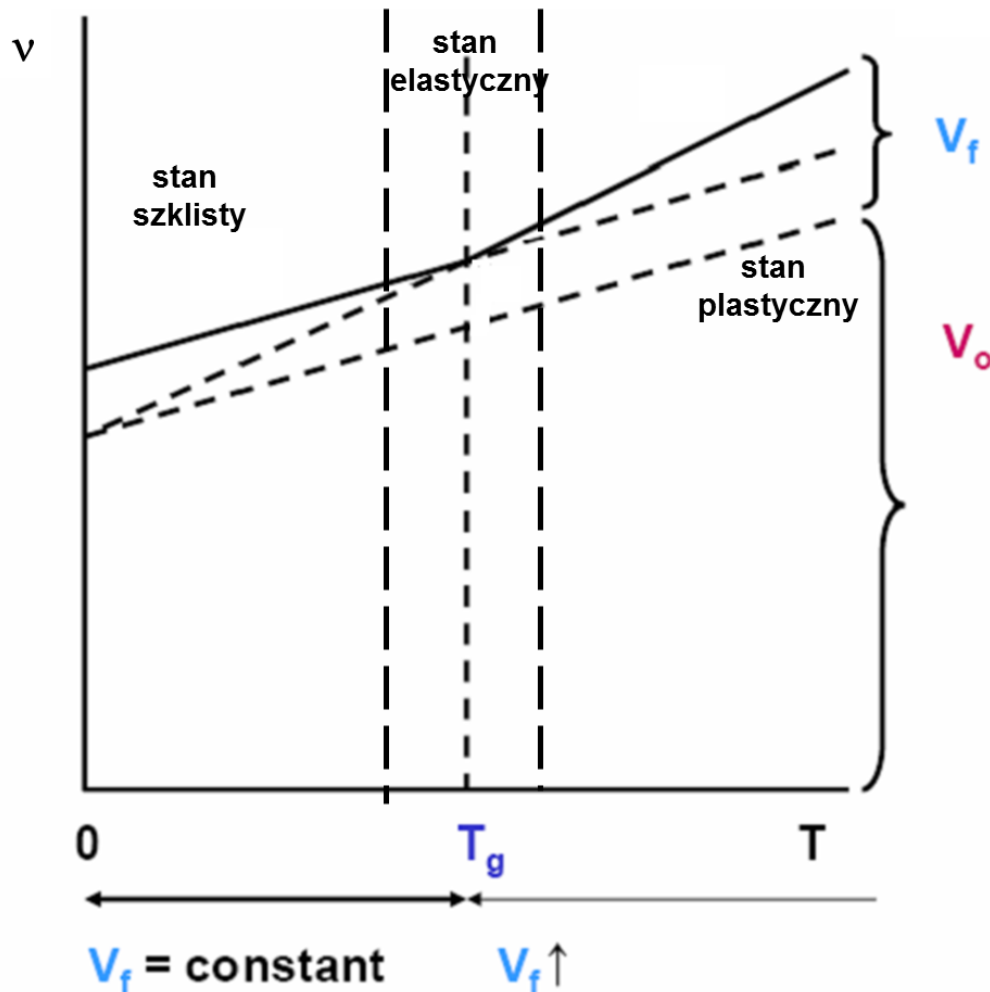
v_0 – objętość właściwa w temp.
 T bezwzględnego

Objętość właściwa

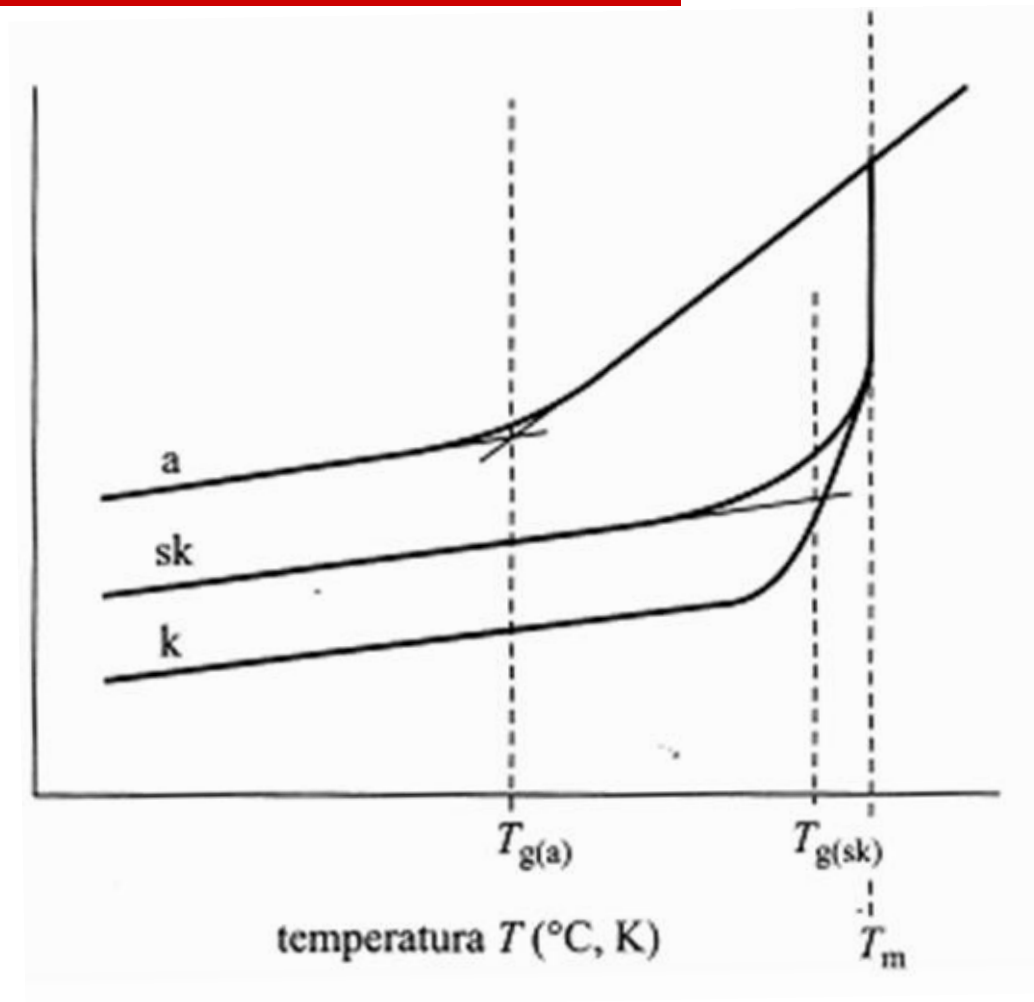
$$v = 1 / \rho \text{ (cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$$

ρ – gęstość polimeru

Zmiany objętości polimeru
amorficznego wraz ze zmianą
temperatury



Objętość właściwa



Zmiany objętości właściwej polimerów amorficznych semikrystalicznych i krystalicznych

Objętość molowa polimeru

$$V = M_v = M / \rho \text{ (cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

M – masa molowa polimeru

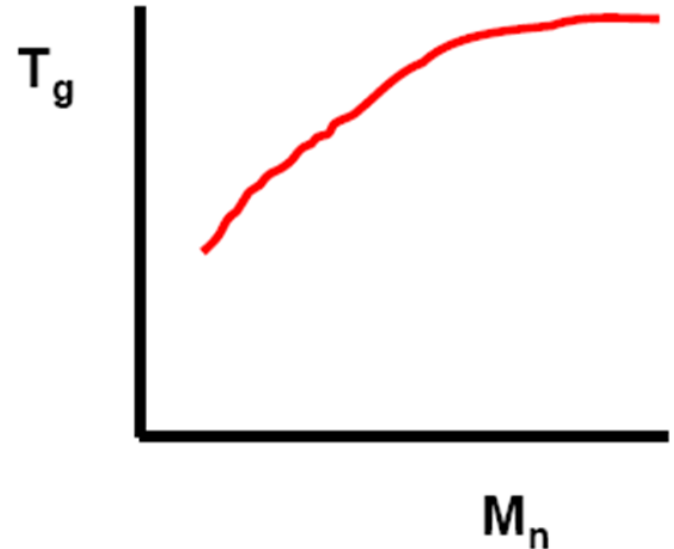
ρ – gęstość polimeru w określonej temperaturze

Zależność T_g od M_n

Masa molowa $\uparrow \rightarrow$ liczba końców łańcucha $\downarrow \rightarrow V_f \downarrow \rightarrow T_g \uparrow$

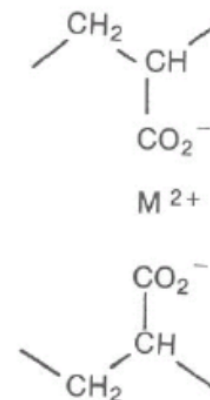
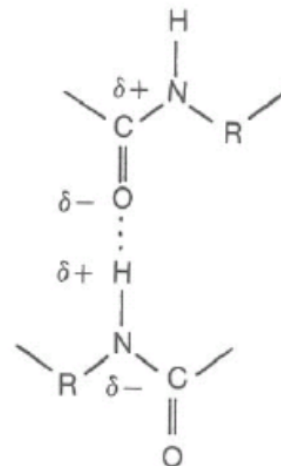
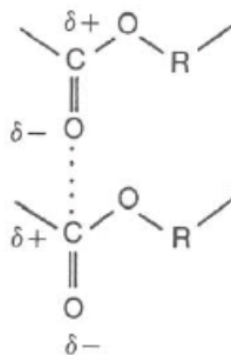
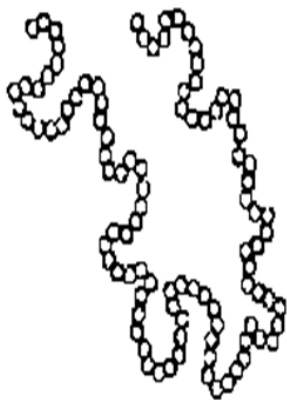


$$T_g = T_g(\infty) - \frac{K}{M_n}$$



$T_g = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$	$M_n = 3,000$
$100\text{ }^{\circ}\text{C}$	$M_n = 300,000$

Zależność M_n od sił międzycząsteczkowych



oddziaływania
Van der Waalsa-Londona
w poliolefinach

dipol-dipol
w poliestrach

wodorowe
w poliamidach

jonowe

oddziaływania
słabe

**oddziaływania wewnątrz
i międzycząsteczkowe**

oddziaływania
silne

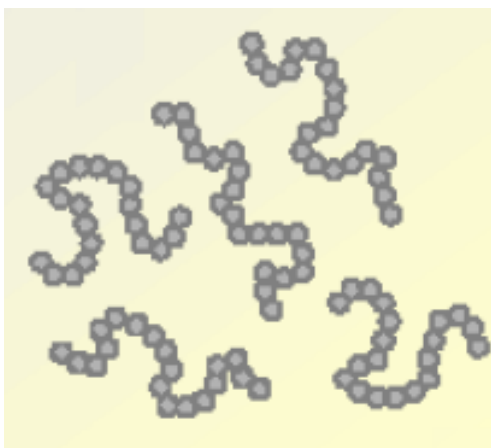
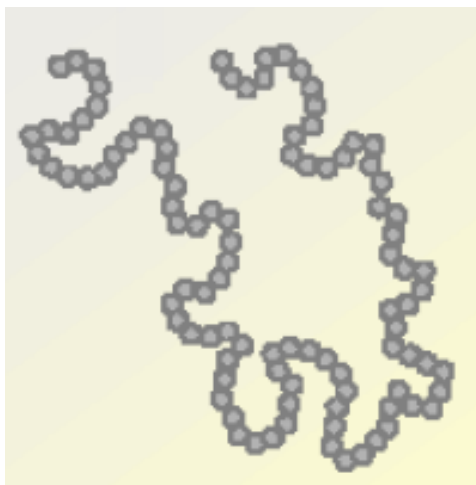
M_n małe wartości

M_n duże

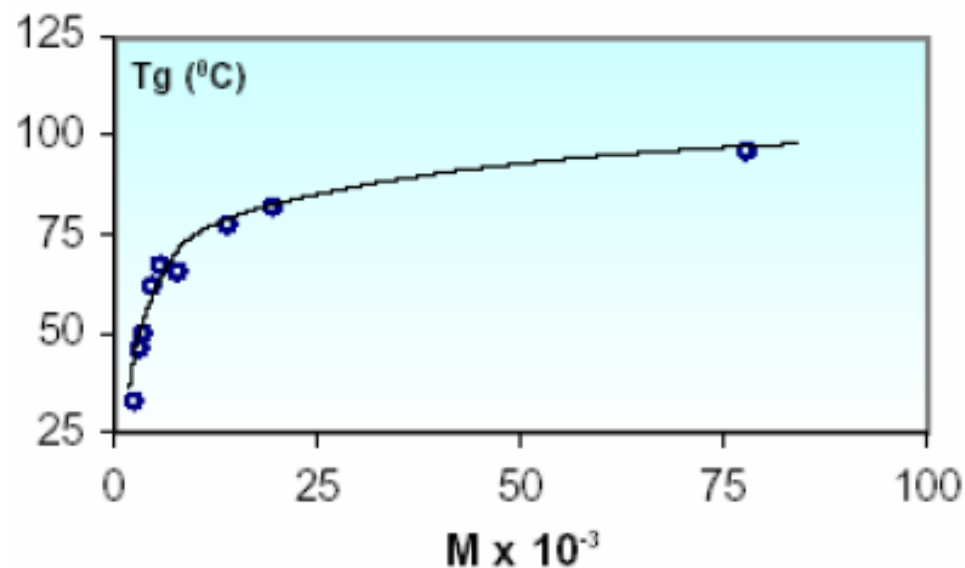
amorficzne

krystaliczne

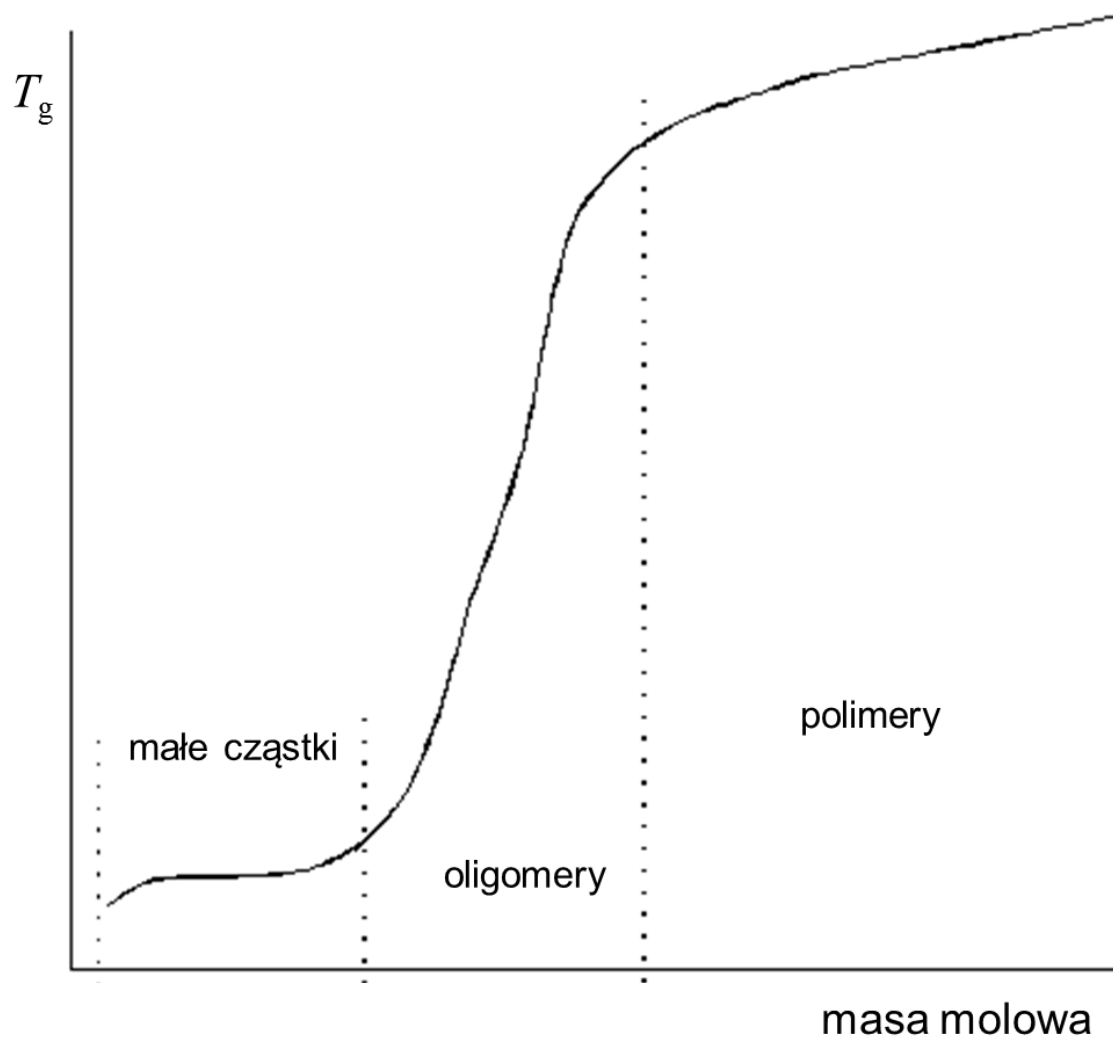
Zależność T_g od M_n



Ta sama ilość ziaren
polimerowych ilość
końców łańcuchów
większa

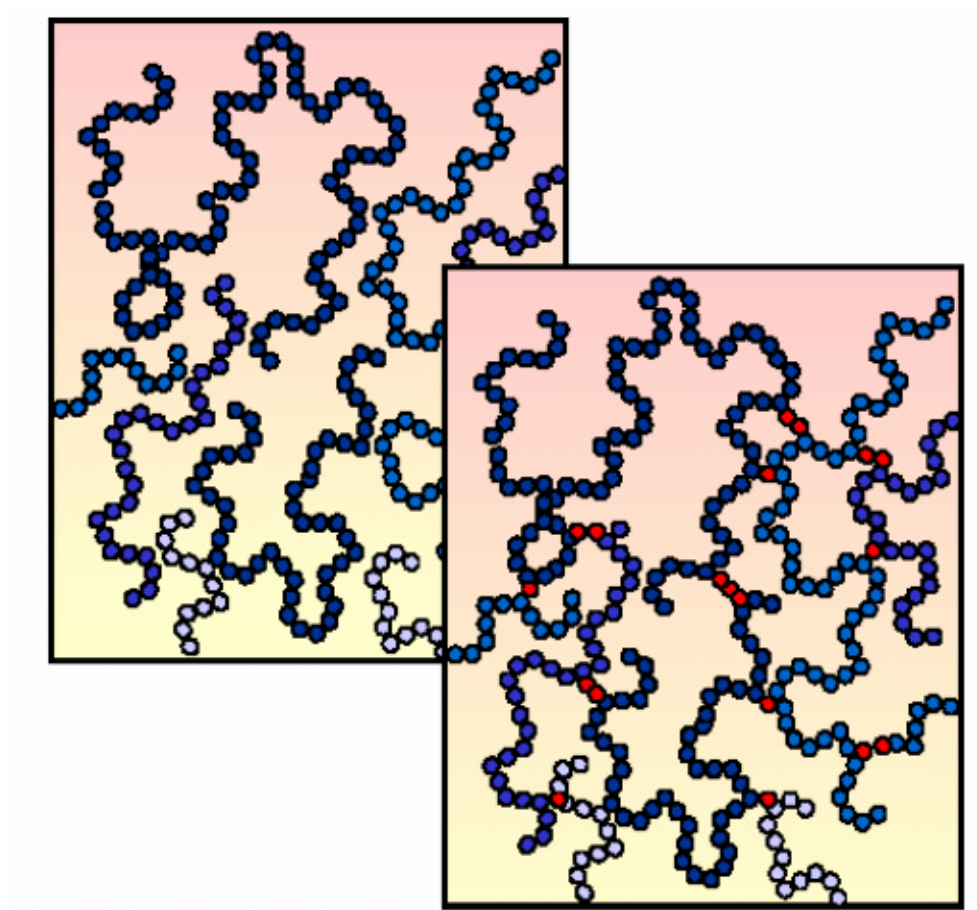


Zależność T_g od M_n



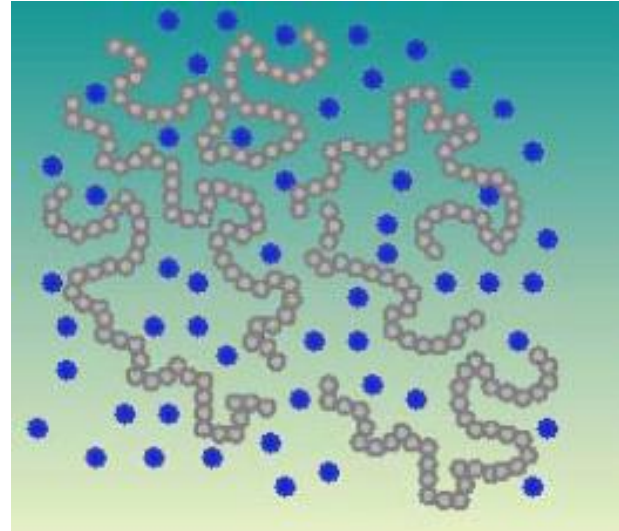
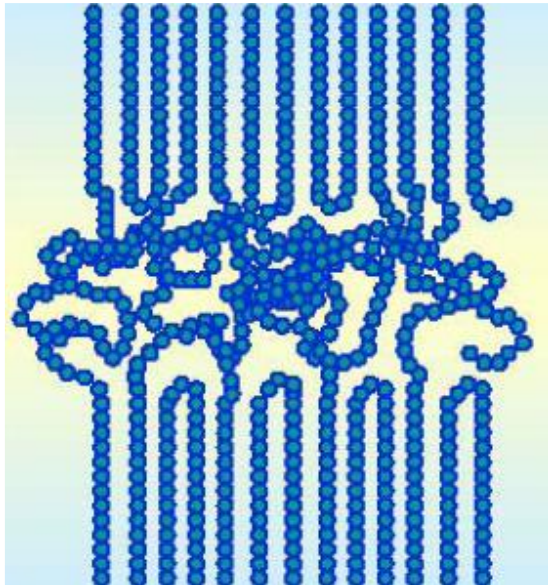
Zależność T_g od efektów przestrzennych

$T_g \uparrow \rightarrow$ stopień usieciowania $\uparrow$



Zależność T_g

$T_g \uparrow \rightarrow$ stopień krystalizacji $\uparrow$



$T_g \downarrow \rightarrow$ ilość rozpuszczalnika,
plastyfikatora $\uparrow$

Polietylen semikrystaliczny

$T_{g1} = -110\text{ °C}$ ruchy krótkich segmentów 2-5 at. C

$T_{g2} = 0\text{ °C}$ ruchy dużych segmentów 10-100 at. C

TOPNIENIE POLIMERÓW

Topnienie polimerów – przemiana fazowa I rodzaju – przejście ze stanu stałego w stan ciekły.

$$T_m = \Delta H / \Delta S \text{ gdy } p = \text{const.}$$

ΔH i ΔS – zmiana entalpii i entropii, p - ciśnienie

Proces topnienia zależy od:

- stopnia krystaliczności
 - wielkości kryształów
 - defektów w sieci krystalicznej
 - uporządkowania makrocząsteczek
 - masy molowej polimeru
 - szybkości ogrzewania
 - przegrzania
 - rekrytalizacji kryształitów
-

TOPNIENIE POLIMERÓW

Polimer w stanie stopionym jest bezpostaciowy

Makrocząsteczki są w nieustannym ruchu – tworzą bezustannie zmieniające się *sieci splątań*.

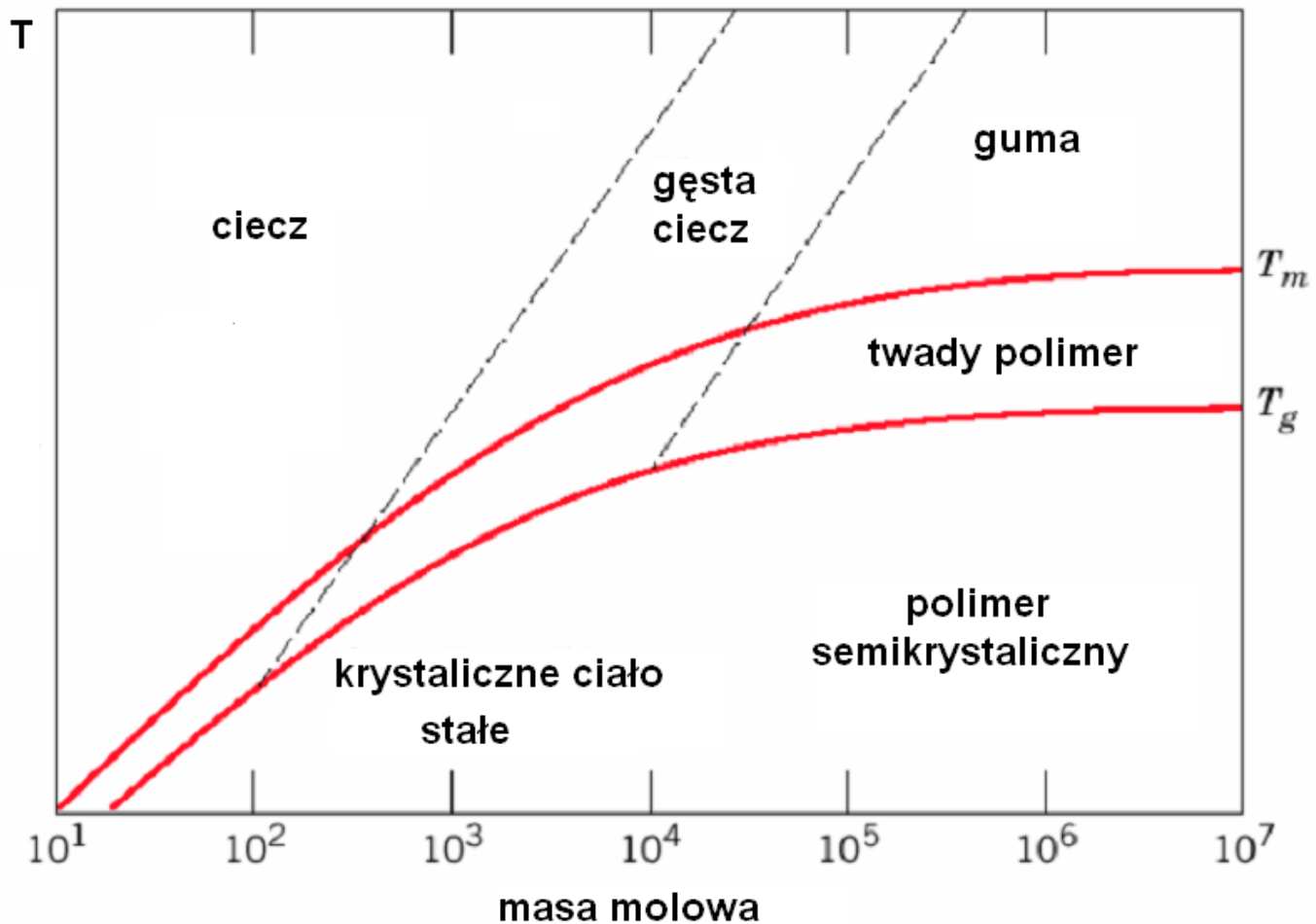
Łańcuchy bez przerwy zmieniają położenie i *punkty zetknięcia* (*punkty kontaktowe*).

W przypadku substancji niskocząsteczkowych za temperaturę topnienia przyjmuje się temperaturę odpowiadającą max. pikowi T_m

W przypadku polimerów T_m – to temp. w której krystality topią się z największą szybkością (nie pokrywa się ona z temp. zaniku ostatnich krystalitów).

Temperatura topnienia T_m

– zależność od masy molowej polimeru



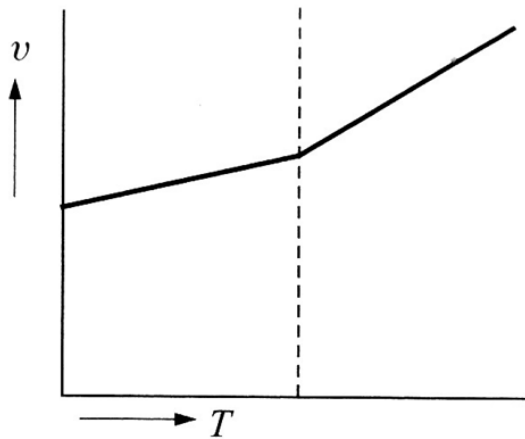
Zmiany właściwości fizycznych i mechanicznych przy przejściu ze stanu szklanego do plastycznego w temp. T_g i T_m

- objętość właściwa (ν)
 - współczynnik rozszerzalności cieplnej (α)
 - ciepło właściwe (c_p)
 - przewodnictwo cieplne (λ)
 - moduł Younga ($\ln G$)
 - współczynnik dyfuzji (D)
 - przenikalność elektryczna (ε)
 - tangens kąta strat dielektrycznych ($\text{tg } \delta$)
 - współczynnik załamania światła
-

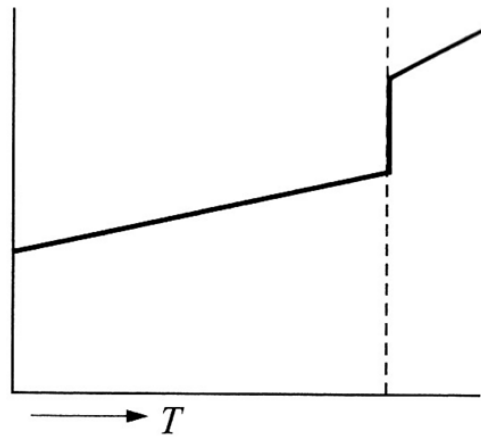
Zmiany właściwości fizycznych i mechanicznych

objętość właściwa (v)

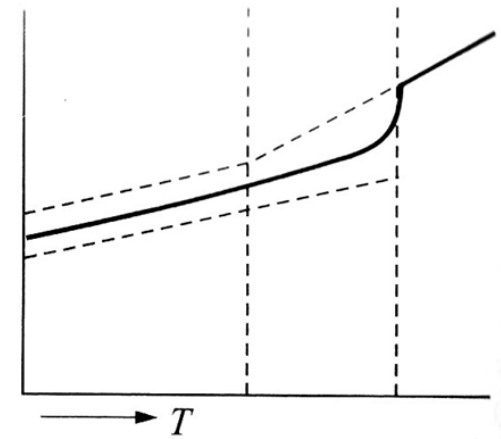
polimer amorficzny
100%



polimer krystaliczny
100%



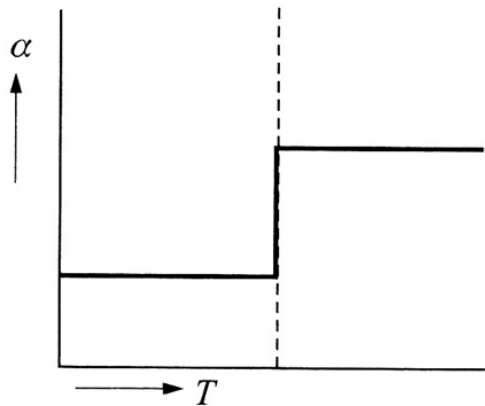
polimer
semikrystaliczny



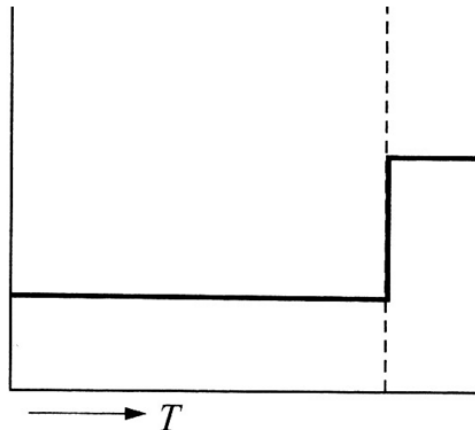
Zmiany właściwości fizycznych i mechanicznych

współczynnik rozszerzalności cieplnej (α)

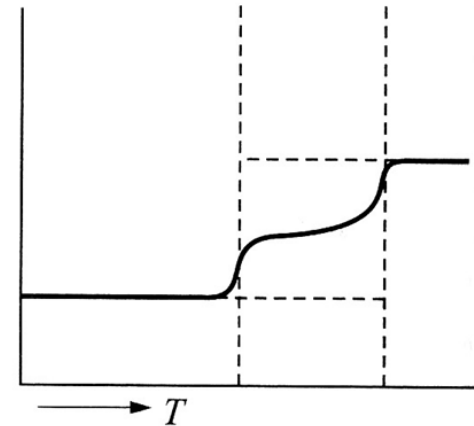
polimer amorficzny
100%



polimer krystaliczny
100%



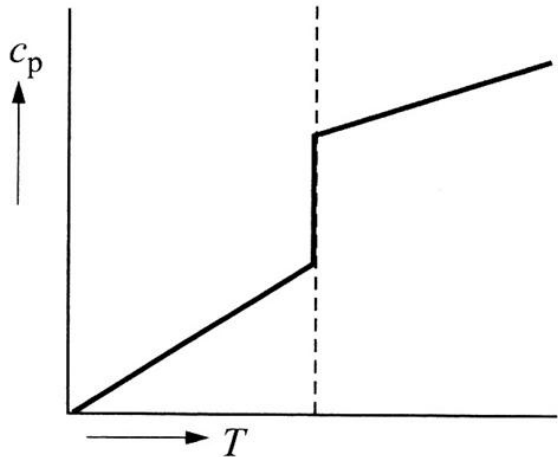
polimer
semikrystaliczny



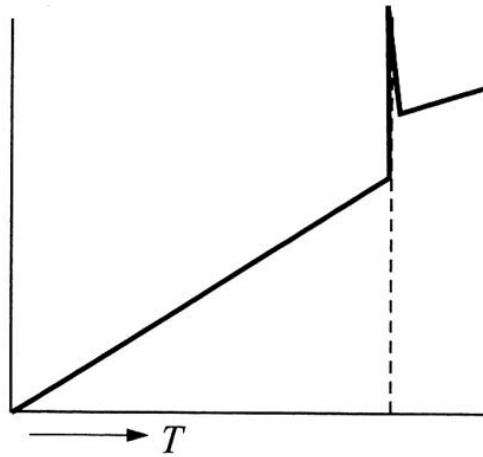
Zmiany właściwości fizycznych i mechanicznych

ciepło właściwe (c_p)

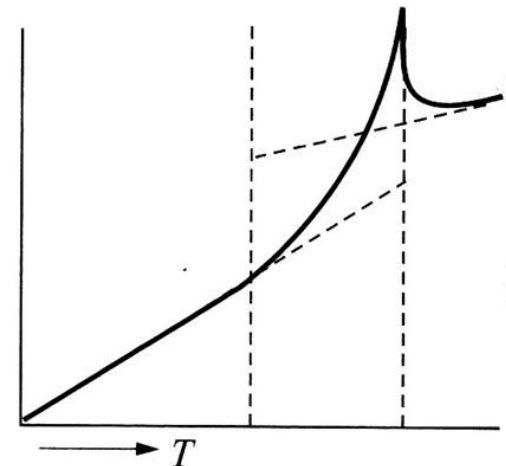
polimer amorficzny
100%



polimer krystaliczny
100%



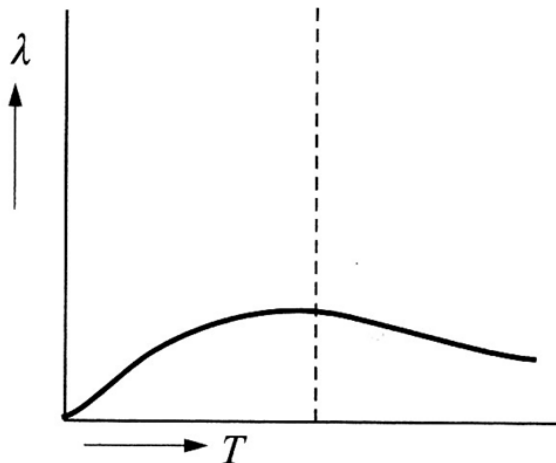
polimer
semikrystaliczny



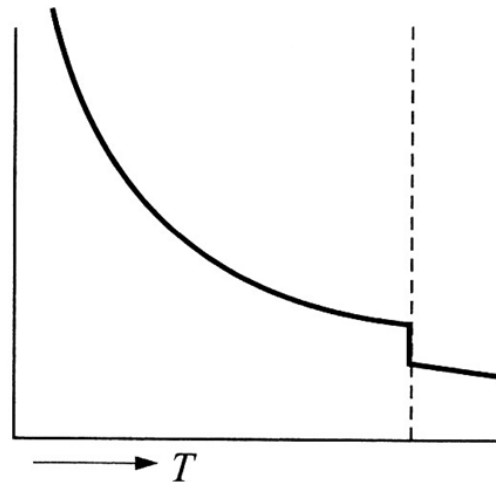
Zmiany właściwości fizycznych i mechanicznych

przewodnictwo cieplne (λ)

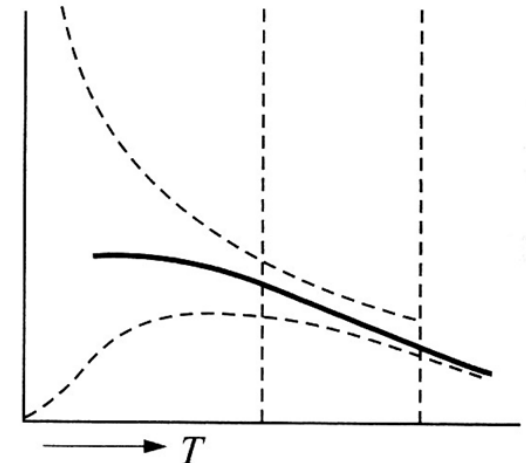
polimer amorficzny
100%



polimer krystaliczny
100%



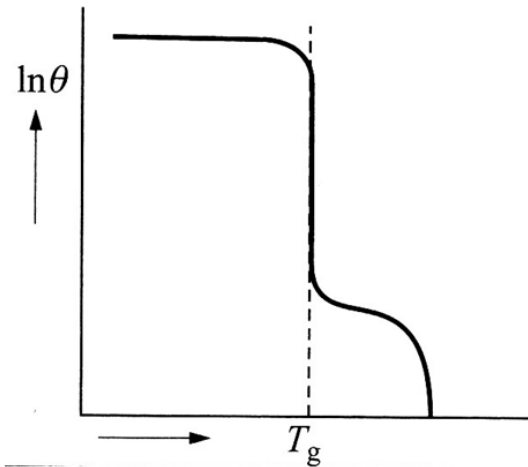
polimer
semikrystaliczny



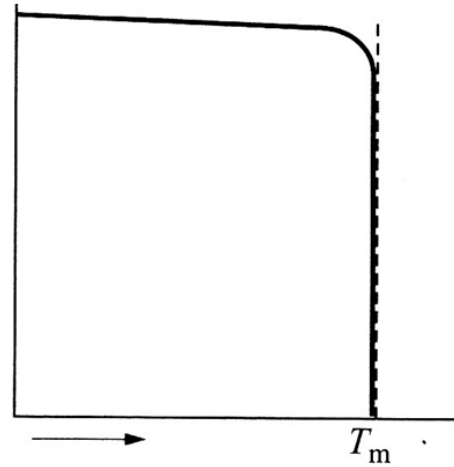
Zmiany właściwości fizycznych i mechanicznych

moduły mechaniczne

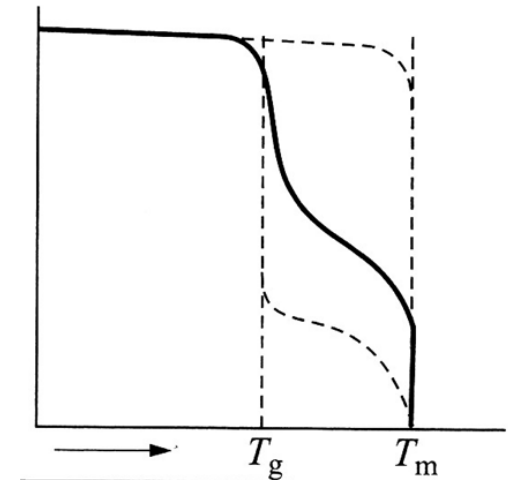
polimer amorficzny
100%



polimer krystaliczny
100%



polimer
semikrystaliczny



Metody wyznaczania T_g metodami przemysłowymi

- punkt mięknienia
- punkt twardości
- twardość
- moduł elastyczności
- mechaniczne dynamiczne właściwości
- różnicowa analiza termiczna (DSC)
- chromatografia inwersyjna

Zmiana właściwości fizycznych i mechanicznych w T_m

- pojemność cieplna
 - gęstość
 - dwójłomność
 - przezroczystość
 - obraz dyfrakcyjny
-

Metody termoanalityczne

Najpopularniejsze to:

- różnicowa analiza termiczna DTA (*Differential Thermal Analysis*)
- termograwimetria TGA (*Thermal Gravimetric Analysis*)
- skaningowa kalorymetria różnicowa DSC (*Differential Scanning Calorimetry*)
- analizy termomechaniczne TMA i DMTA (*ThermoMechanical Analysis i Dynamic Mechanical Thermal Analysis*).

Zastosowanie:

- identyfikacji składu fazowego substancji,
 - do pomiarów entalpii różnych przemian,
 - do badań kinetyki i mechanizmu reakcji,
 - do analizy reaktywności ciał stałych i cieczy,
 - do badania przebiegu procesów: reakcji rozkładu, utleniania i redukcji, topnienia, krystalizacji oraz innych przemian fazowych
 - do wyznaczania trwałość termicznej materiałów oraz określania zmiany stanu badanej substancji
 - inne.
-

SKANINGOWA KALORYMETRIA RÓŻNICOWA DSC

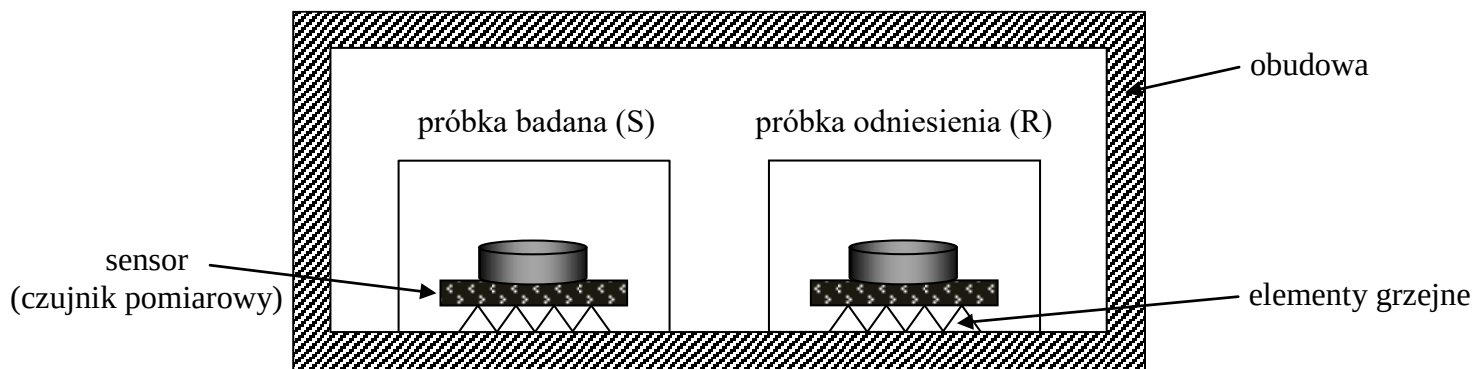
(DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY)

Metoda kalorymetryczna – bezpośredni pomiar ciepła powstającego w wyniku reakcji chemicznych i różnych procesów fizycznych

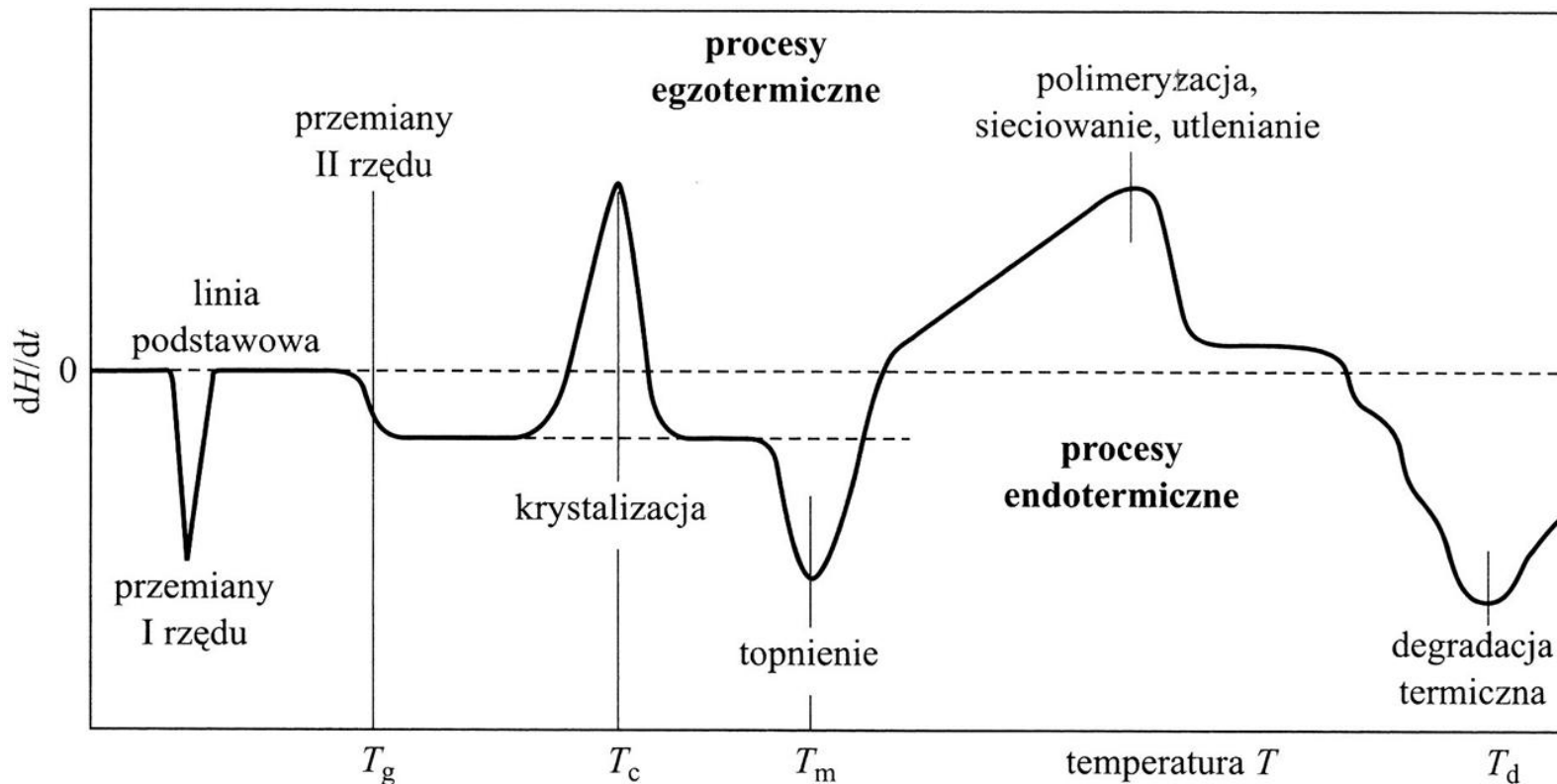
Kalorymetria (łac. *calor* = ciepło; dział nauki zajmujący się mierzeniem ilości ciepła)

Wyznaczenie ciepła przemiany umożliwia ustalenie wartości wielkości termodynamicznych, takich jak np. entalpia i entropia.

Możliwe są pomiary w zakresie od ok. -170°C do 750°C , a nawet 1600°C .



SKANINGOWA KALORYMETRIA RÓŻNICOWA DSC



Wykres zmian entalpii (ΔH) dla procesów endo- i egzotermicznych: T_g – temperatura zeszklenia – temperatura krystalizacji, T_m – temperatura topnienia, T_d – temperatura degradacji termicznej (rozkładu termicznego)

WARTO ZOBACZYĆ

<https://fr.coursera.org/lecture/material-behavior/6-10-polymers-and-the-glass-transition-temperature-u1R2H>

<https://www.youtube.com/watch?v=JGwsmo3i7bQ>

<https://www.youtube.com/watch?v=9yVywEMutSY>

<https://fr.coursera.org/lecture/material-behavior/6-15-semicrystalline-materials-zUDXF>

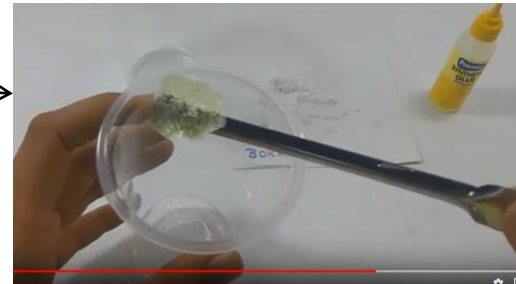
SIECIOWANIE, MIESZANINY I STOPY POLIMEROWE

SIECIOWANIE (żelowanie) – proces łączenia ze sobą makrocząsteczek w trójwymiarową sieć o nieskończone dużych wymiarach.

Carothers

Za pomocą:

- oddziaływań międzycząsteczkowych van der Waalsa,
- wiązań wodorowych
- wiązań jonowych
- wiązań kowalencyjnych.



<https://www.youtube.com/watch?v=O9CdN6wm1QQ>

Charakterystyka polimerów usieciowanych kowalencyjnie:

- nierozpuszczalność,
- nietopliwość,
- ograniczone pęcznienie.

Brak rozpuszczalności przyczyny:

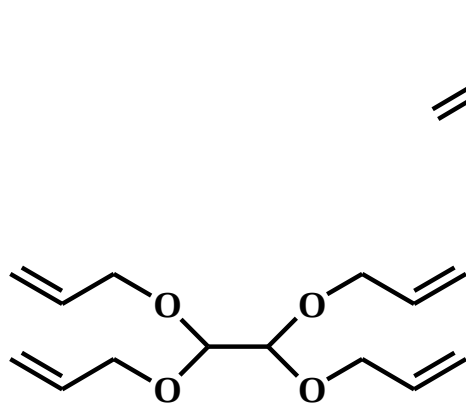
- wysokie masy molowe,
- silne wiązania międzycząsteczkowe,
- brak odpowiedniego rozpuszczalnika.

SIECIOWANIE (żelowanie)

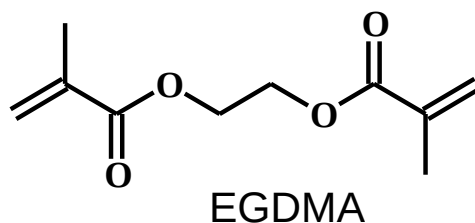
Polimeryzacja usieciowująca:

Poprzez dodatek diwinylowych (lub wielowinylowych) monomerów, reakcja:

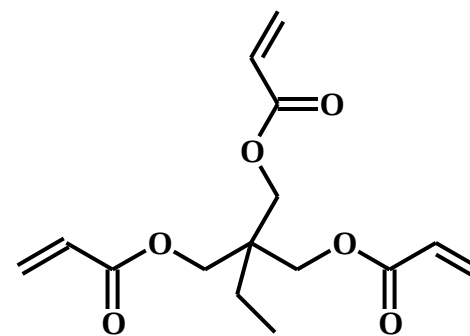
- z wykorzystaniem bocznych grup winylowych dołączonych do makrocząsteczki,
- w wyniku polimeryzacji monomerów wielkofunkcyjnych
np. EGDMA, triakrylanu 1,1,1-trimetylopropanu, triallilooksetanu.



triallilooksetan



EGDMA

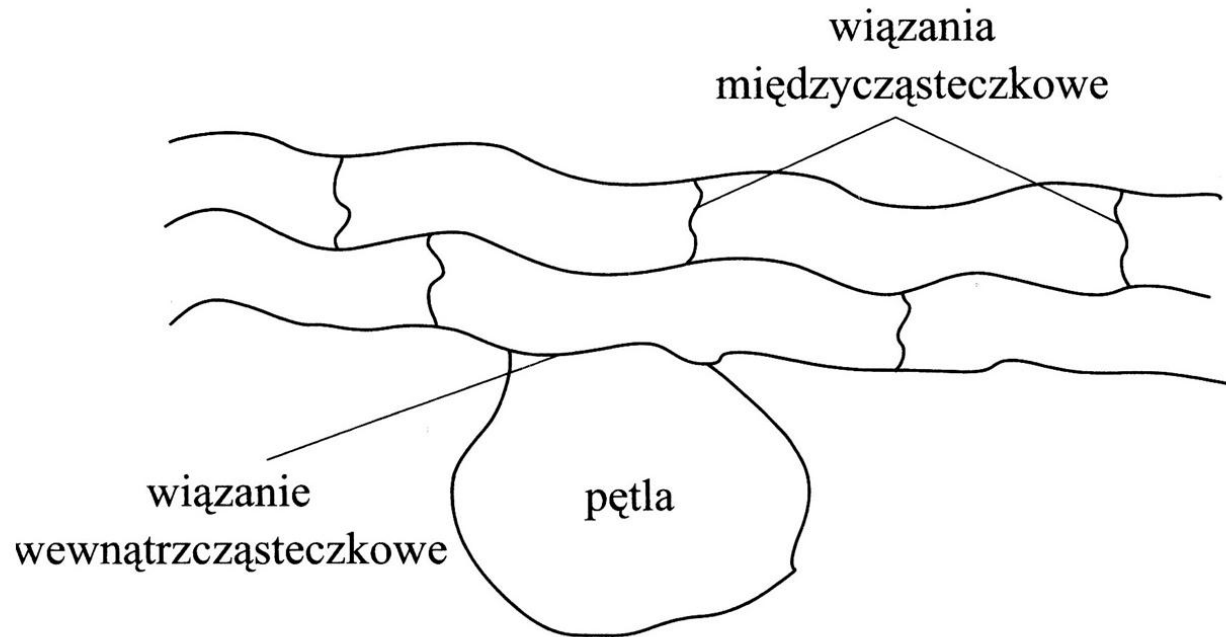


triakrylan 1,1,1-trimetylopropanu

SIECIOWANIE (żelowanie)

Reakcje:

- cyklizacja wewnątrcząsteczkowa
- usieciowanie wewnątrcząsteczkowe
- usieciowanie międzycząsteczkowe.



Pamięć kształtu

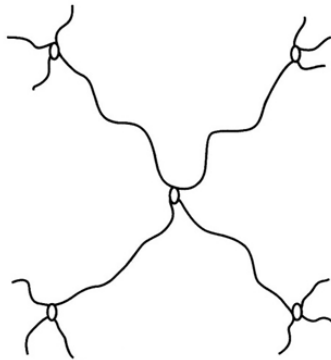
SIECIOWANIE (żelowanie) – sieci polimerowe

Sieci polimerowe – tworzą się gdy jest duże prawdopodobieństwo zetknięcia się ze sobą łańcuchów makrocząsteczek.

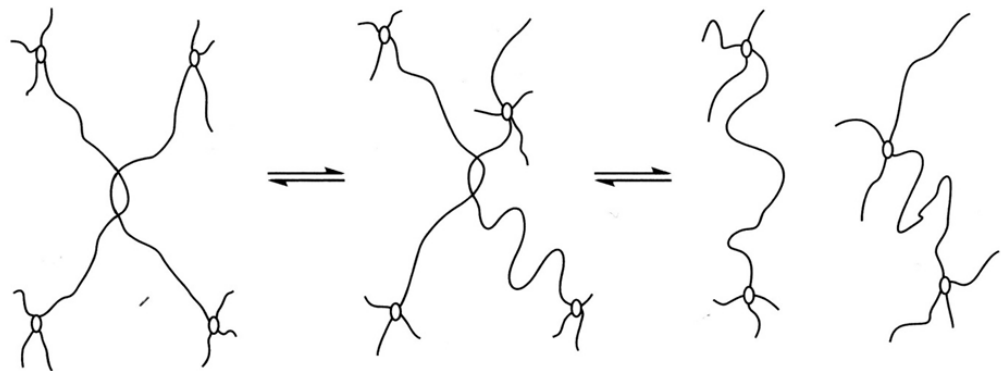
Łańcuch sieci - część zawarta pomiędzy dwoma węzłami.

Węzeł sieci - punkt kontaktowy między przynajmniej dwoma makrocząsteczkami, wykazującymi w tym punkcie oddziaływania międzycząsteczkowe.

węzły kowalencyjne
trwale wiązania chemiczne



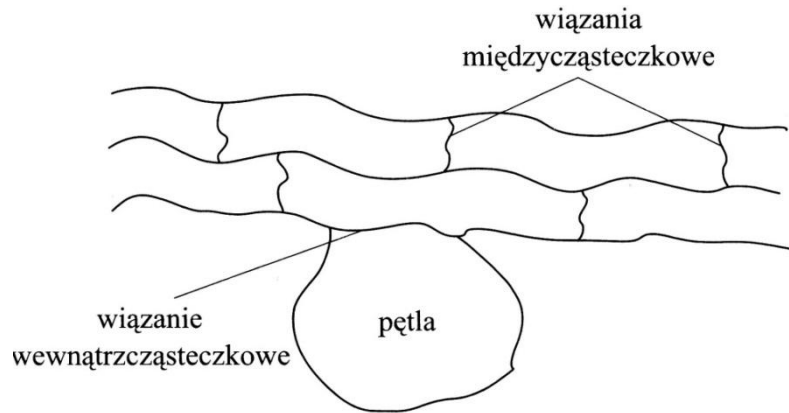
węzły splecione (niekowalencyjne)
mogą się ślizgać w sposób ciągły
wzdłuż tworzących je cząsteczek



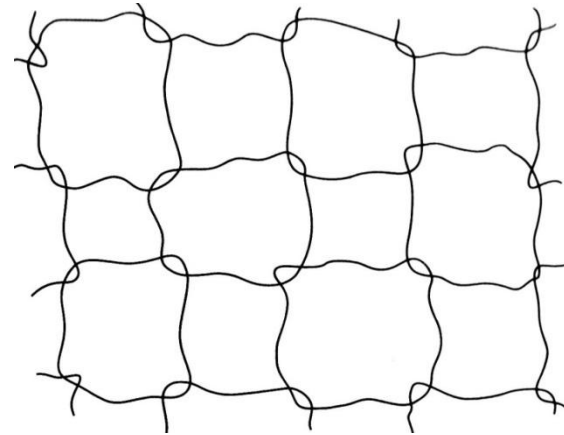
SIECIOWANIE (żelowanie) – sieci polimerowe

węzły kolczugowe

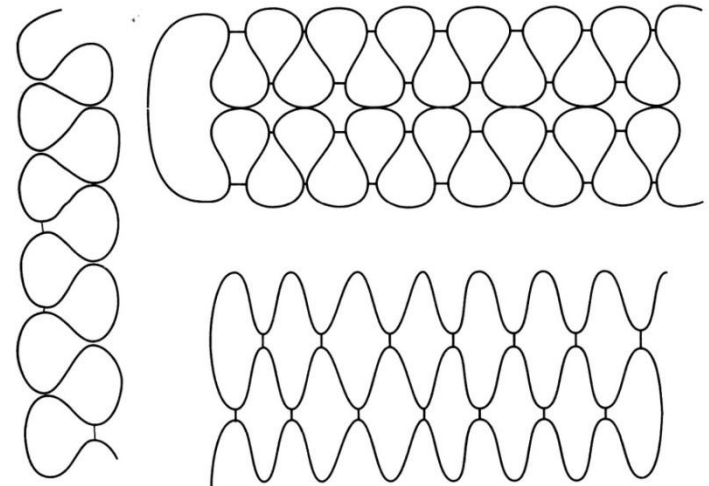
ślizg i trwale splecione cząsteczki,
ograniczone ślizganie i deformacje



70-80% wiązań sieciujących:
wiązania wewnątrzcząsteczkowe,
duża liczba pętli



Usieciowany elastomer



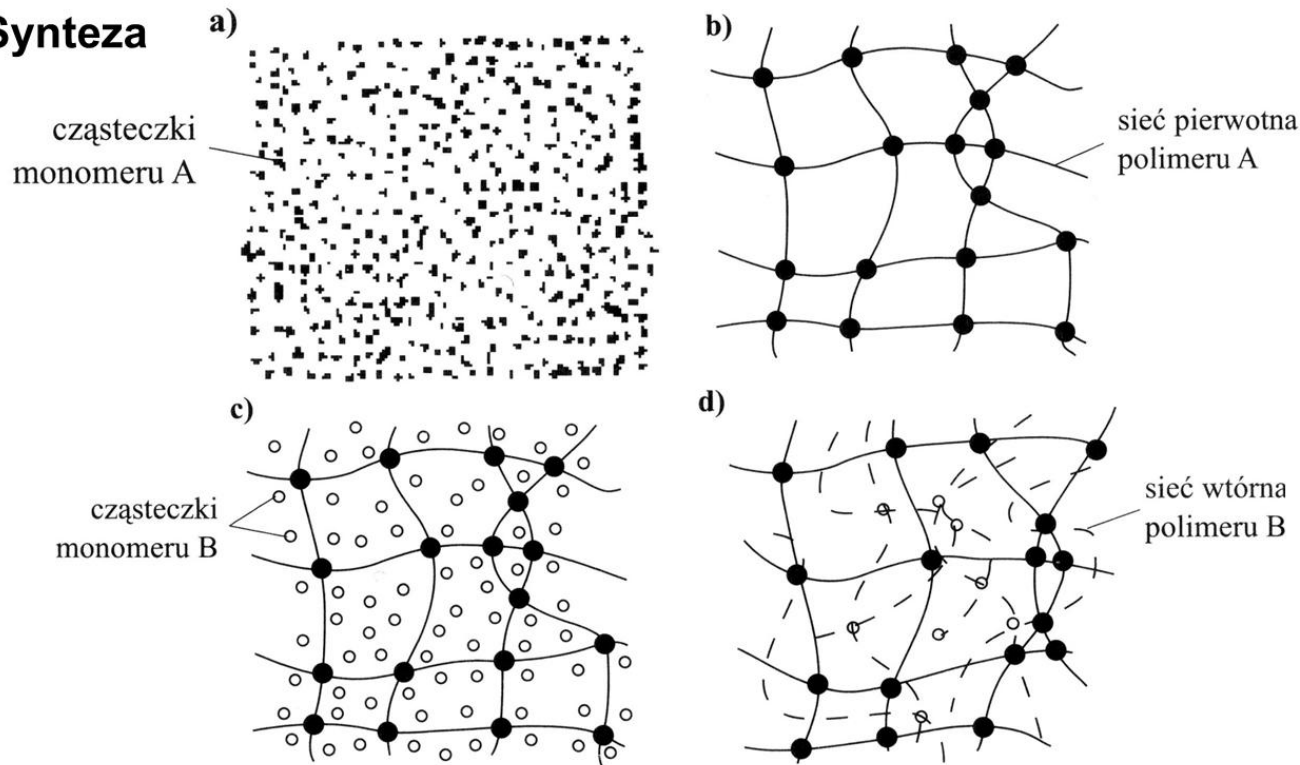
SIECIOWANIE (żelowanie) – sieci polimerowe

Przenikające się sieci polimerowe (*Interpenetrating Polymer Networks, IPN*)

to usieciowane polimery złożone z dwóch odrębnych sieci przestrzennych – nie występują pomiędzy nimi wiązania kowalencyjne.

semiIPN – układy dwuskładnikowe - jeden z polimerów jest usieciowany, drugi nie.

Synteza



SIECIOWANIE (żelowanie) – sieci polimerowe

Idealne IPN nie istnieją bo mogą tworzyć się:

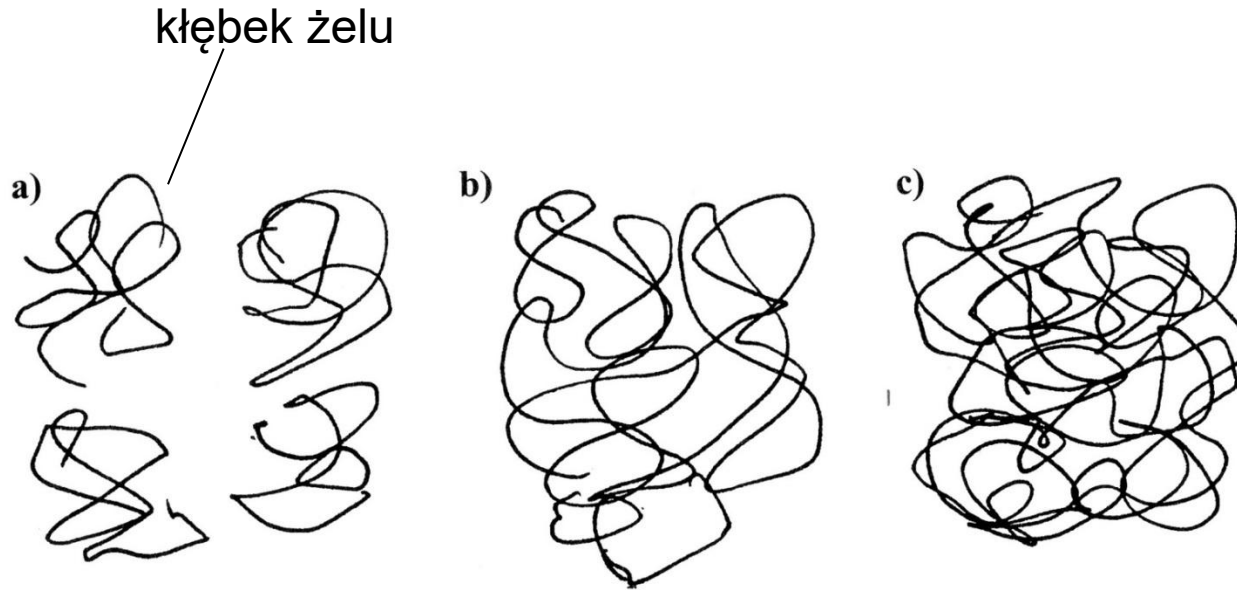
- wiązania kowalencyjne między sieciami (r. przeniesienia łańcucha)
- wiązania wodorowe
- wiązania (asocjacje) jonowe
- wspólne domeny krystaliczne.

Stosowane do produkcji:

- folii dźwiękochłonnych
 - powłok kilkuwarstwowych znacznej grubości
 - kleju do metali
 - membran do piezodializy.
-

SIECIOWANIE (żelowanie) – makrożele

Makrożel – stan, w którym stężenie polimeru w roztworze jest tak duże, że poszczególne makrocząsteczki nie mogą się dłużej poruszać samodzielnie jako jednostki.



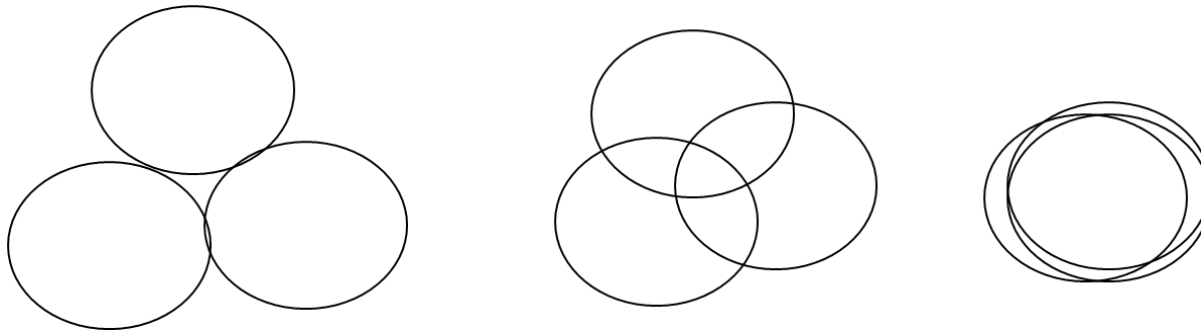
Przejście makrocząsteczek: a) z rozcieńczonego roztworu, b) do stężonego roztworu, c) do żelu

SIECIOWANIE (żelowanie) – makrożele

MECHANIZM ŻELOWANIA I

Segmenty łańcuchów kłębków polimeru

- nasuwają się na siebie,
- przenikają wzajemnie,
- dochodzi do splątania łańcuchów,
- następuje zamknięcie roztworu między makrocząsteczkami.

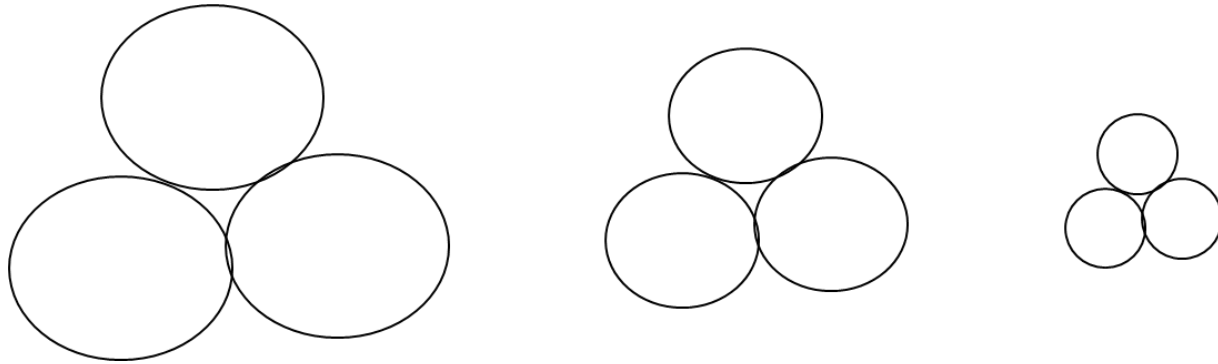


polietylen, poliestry

SIECIOWANIE (żelowanie) – makrożele

MECHANIZM ŻELOWANIA II

Następuje kontrakcja kłębków, które tworzą indywidualne struktury komórkowe.



polistyren, poliakrylany

SIECIOWANIE (żelowanie) – makrożele

Podział makrożeli:

odwracalne – tworzą się dzięki oddziaływaniom van der Waals'a

żelatyna, skrobia, pektyny, poli(chlorek winylu) - plastyfikowany

- solwatacja cząsteczek w rozpuszczalniku jest mała, częściowe poruszanie się makrocząsteczek i wchłonięcie rozpuszczalnika
- gdy rozpuszczalnik dobrze solwatuje rozrywa wiązania słabego zasięgu i niszczy strukturę żelu.

nieodwracalne – za pomocą wiązań kowalencyjnych

PS-DVB, mięśnie – żele proteinowe

- żaden rozpuszczalnik nie jest w stanie rozerwać wiązań kowalencyjnych.



<https://www.youtube.com/watch?v=NXSaEzkjxT0>

PĘCZNIE NIE MAKROŻELI

PĘCZNIE NIE ŻELU JEST ZJAWISKIEM TRÓJWYMIAROWYM



<https://www.youtube.com/watch?v=UXr7dKagiAk&feature=youtu.be>

Różnica pomiędzy żelem a ciałem stałym:

W żelach duże fragmenty mają znaczną swobodę poruszania się, która zależy od budowy cząsteczki.

- sieciowane PS i PMMA – kruche makrożele
- poliizobutylen, kauczuk naturalny, polieter – makrożele elastyczne.

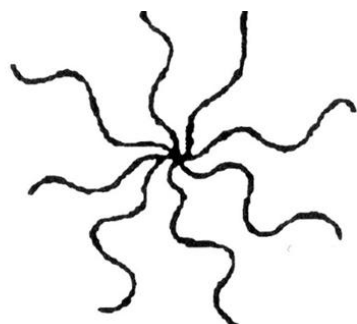
Warto posłuchać:

<https://fr.coursera.org/lecture/material-behavior/6-19-rubbery-behavior-in-polymers-wSBae>

SIECIOWANIE (żelowanie) – nanożele i mikrożele

Nanożele – wielkość nanocząstek 0,1 -10 nm, zdyspergowane w normalnych lub koloidalnych roztworach (nanoemulsje) w postaci mniej lub bardziej spęcznionej.

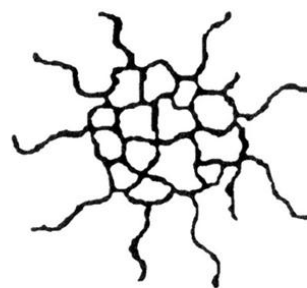
Mikrożele – wielkość cząstek 10 -100 nm, w postaci różnych struktur topologicznych.



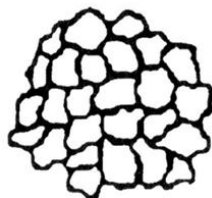
gwiazda



dendrymer



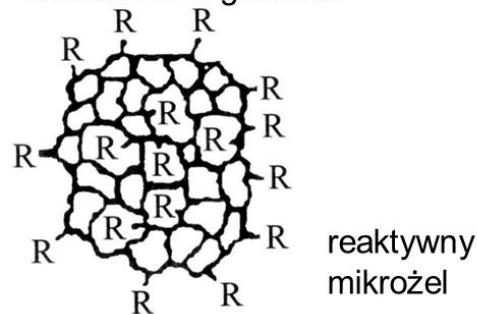
usieciowana gwiazda



twardy mikrożel



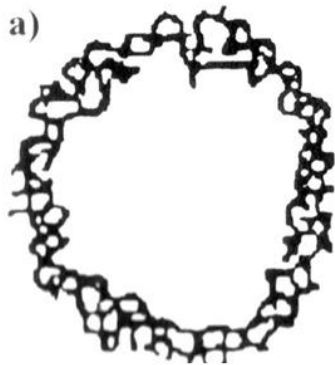
spęczniony mikrożel



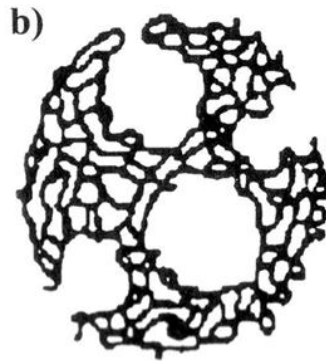
reaktywny
mikrożel

SIECIOWANIE (żelowanie) – nanożele i mikrożele

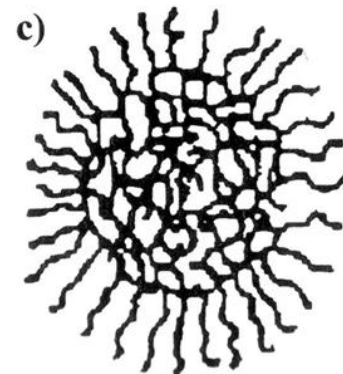
Mikrożele – postacie kulistych mikrożeli



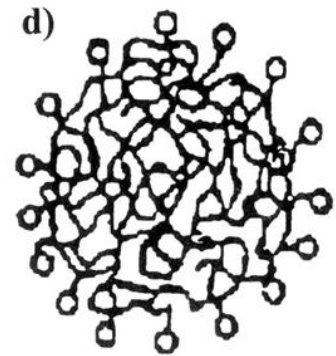
pusta kulka
mikrożelu



usieciowana
mikroporowata
kulka



typu
rdzeń-powłoka



przestrzennie
usieciowana
kulka

SIECIOWANIE (żelowanie) – nanożele i mikrożele

Wg IUPAC zaleca się stosowanie mikrosieci (zamiast mikrożele) i definiuje je jako wysoko rozgałęzione makrocząstecki o wymiarach koloidalnych.

Alternatywne nazwy spotykane w publikacjach:

- mikrosole
- mikroglobule
- mikrosfery
- mikrocząsteczki
- mikrolateksy
- cząsteczki koloidalne
- polimerowe usieciowane koloidy.

Mikrożele – otrzymywanie w wyniku polimeryzacji usieciowującej w ograniczonej objętości, w micelach lub kłębkach za pomocą polimeryzacji emulsyjnej lub w roztworze.

Mikroemulsje – termodynamicznie trwałe roztwory koloidalne (dyspersja ma wymiar 5-100 nm).

SIECIOWANIE (żelowanie) – nanożele i mikrożele

Właściwości nanożeli i mikrożeli zależą od:

- wymiarów makrocząsteczek,
- gęstości ich wewnętrznego usieciowania,
- składu chemicznego polimeru,
- morfologii makrocząsteczek,
- obecności grup funkcyjnych,
- morfologii powierzchni.

Mikrożele zastosowania:

- dodatki zagęszczające farby, kleje, spoiwa i powłoki,
 - wypełniacze i materiały wzmacniające tworzywa (mikrożele reaktywne),
 - nośniki leków i związków biochemicznych,
 - w diagnostyce medycznej,
 - katalizatory,
 - środki osuszające np. powietrze oraz usuwające zanieczyszczenia organiczne,
 - jako modyfikatory optyczne w przemyśle elektrooptycznym.
-

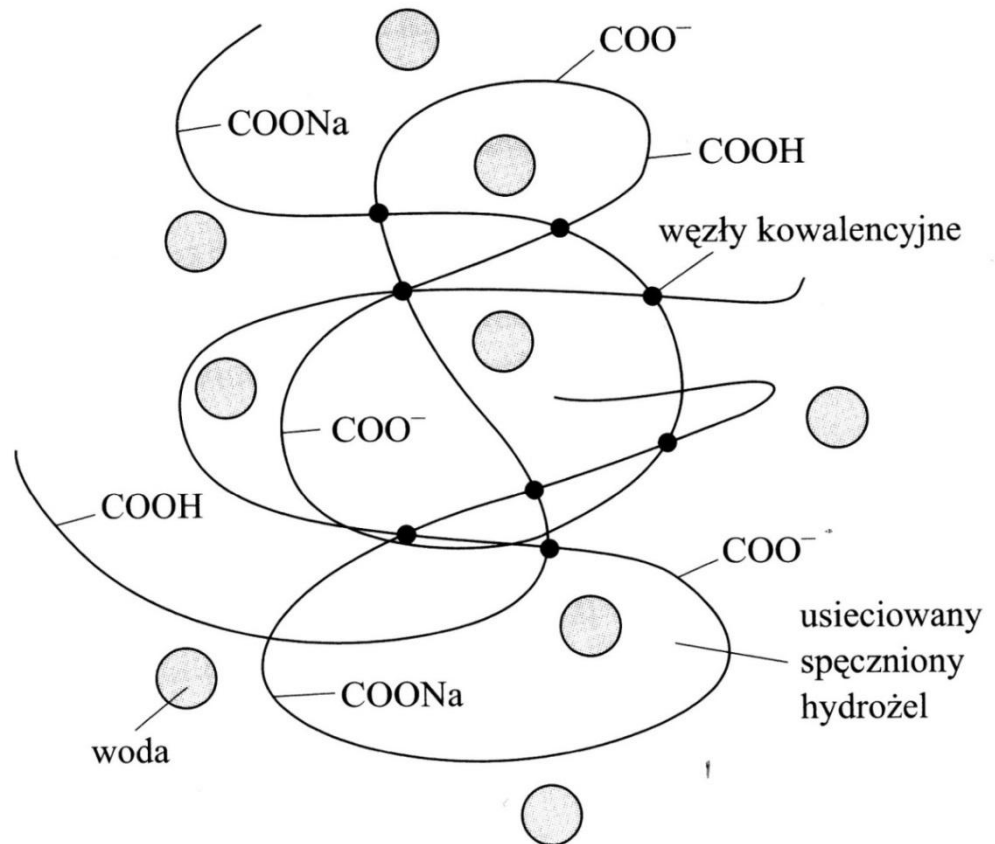
SIECIOWANIE (żelowanie) – hydrożele

Hydrożele – makrożele posiadające grupy hydrofilowe.

-COOH, -SO₃H, -NH₂

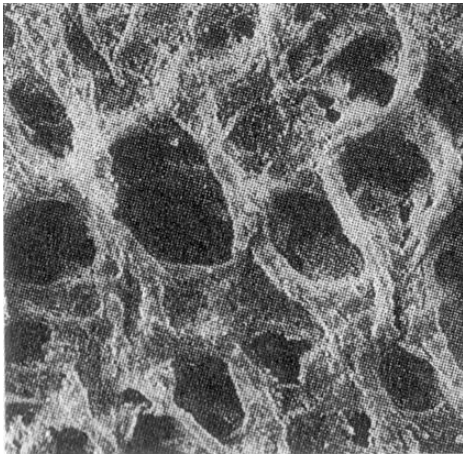
- duża chłonność wody
zależąca od pH, siły
jonowej i temperatury.

Supersorbenty –
pęcznienie w r-rze soli
fizjologicznej o kilka
rzędów wielkości
mniejsze niż w czystej
wodzie.



SIECIOWANIE (żelowanie) – hydrożele

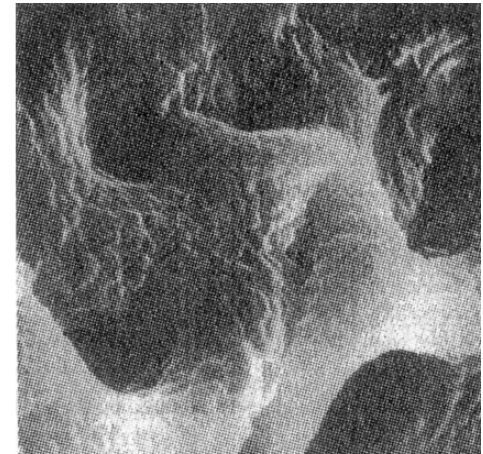
Hydrożele



postać sucha



postać spęczniona



SIECIOWANIE (żelowanie) – hydrożele

Zastosowanie:

- materiały do higieny osobistej,
 - supersorbenty do uszczelniania w górnictwie,
 - w budownictwie – prace ziemne, fortyfikacja gruntów,
 - preparaty do granulacji materiałów i pasz,
 - w rolnictwie i leśnictwie – rekultywacja nieużytków i gruntów skażonych odpadami (np. z kopalń, terenów zanieczyszczonych),
 - do otaczkania nasion, nawozów i pestycydów,
 - do usuwania zanieczyszczeń ze ścieków i wód,
 - zabezpieczanie składowisk i hałd,
 - składnik do wytwarzania sztucznego śniegu,
 - opatrunki przy leczeniu oparzeń i uszkodzeń skóry,
 - szkła kontaktowe,
 - nośniki do kontrolowanego wydzielania leków,
 - materiały chromatograficzne
 - membrany
 - elektrolity żelowe do ogniw elektrolitycznych.
-

PĘCZNIE NIE MAKROŻELI

Pęcznienie – zwiększanie objętości związku wielkocząsteczkowego stykającego się z rozpuszczalnikiem

- **pęcznienie ograniczone** – polimer wchłania ograniczoną określoną ilość rozpuszczalnika
 - **pęcznienie nieograniczone** – na początku wzrost objętości do maksimum, potem objętość maleje, gdyż makrocząsteczki rozpuszczają się w rozpuszczalniku tworząc roztwór właściwy (np. żelatyna w gorącej wodzie).
- Pęcznienie w początkowym etapie – proces egzotermiczny, potem może następować pochłanianie ciepła (dodatnia entropia).
- polimery polarne pęcznieją w rozpuszczalnikach polarnych,
 - polimery niepolarne w niepolarnych,
 - polimery liniowe (makrocząsteczki powiązane siłami międzycząsteczkowymi) pęcznieją w sposób nieograniczony, energia międzycząsteczkowa jest kompensowana przez energię solwatacji.
 - polimery usieciowane – w sposób ograniczony, energia solwatacji nie wystarcza do rozerwania wiązań kowalencyjnych.
-

PĘCZNIE

Pomiary pęcznienia makrożeli

Pęcznienie jest funkcją gęstości usieciowana, zależy od:

- budowy strukturalnej makrożeli,
- rodzaju rozpuszczalnika,
- stopnia dysocjacji i pH w przypadku polielektrolitów.

Z pomiarów pęcznienia otrzymujemy:

- ilość polimeru, który jest usieciowany w danej próbce i może być wydzielony jako rozpuszczalny zol:

$$\text{Fracja zolu} = m_1 / m_0$$

m_1 – masa suchej próbki

m_0 – masa wyekstrahowanej rozpuszczalnej części próbki

- ilość polimeru, który jest usieciowana w danej próbce jako żel:

$$\text{Fracja żelu} = m_2 / m_0 \quad m_0 = m_1 + m_2$$

m_2 – masa wyekstrahowanej nierozpuszczalnej części próbki

PĘCZNIE

Z pomiarów pęcznienia otrzymujemy cd.:

- objętościowy współczynnik pęcznienia (Q_v)

$$Q_v = V / V_0$$

V – objętość próbki żelu

V_0 – objętość suchej próbki żelu

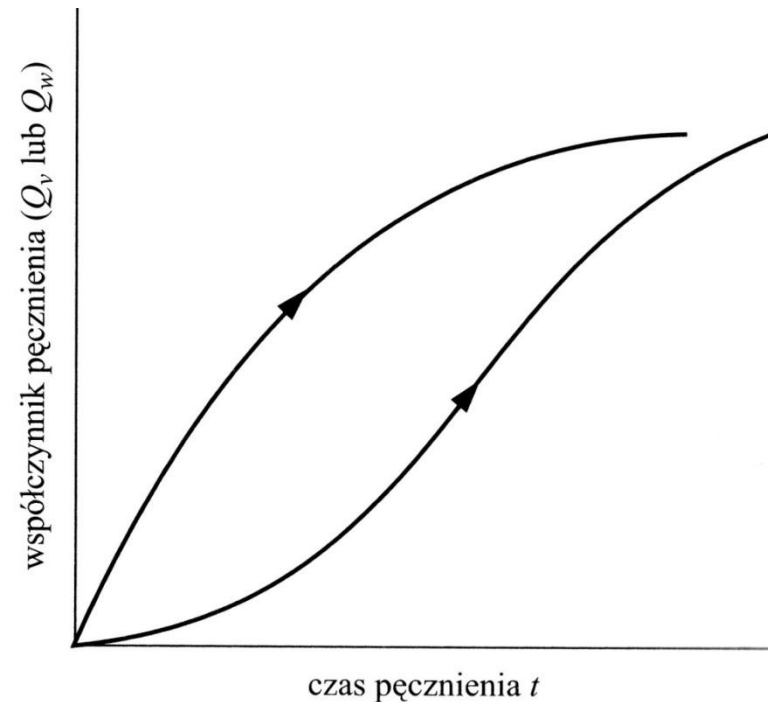
-masowy współczynnik pęcznienia (Q_w)

$$Q_w = m / m_0$$

m – masa spęcznionej próbki żelu



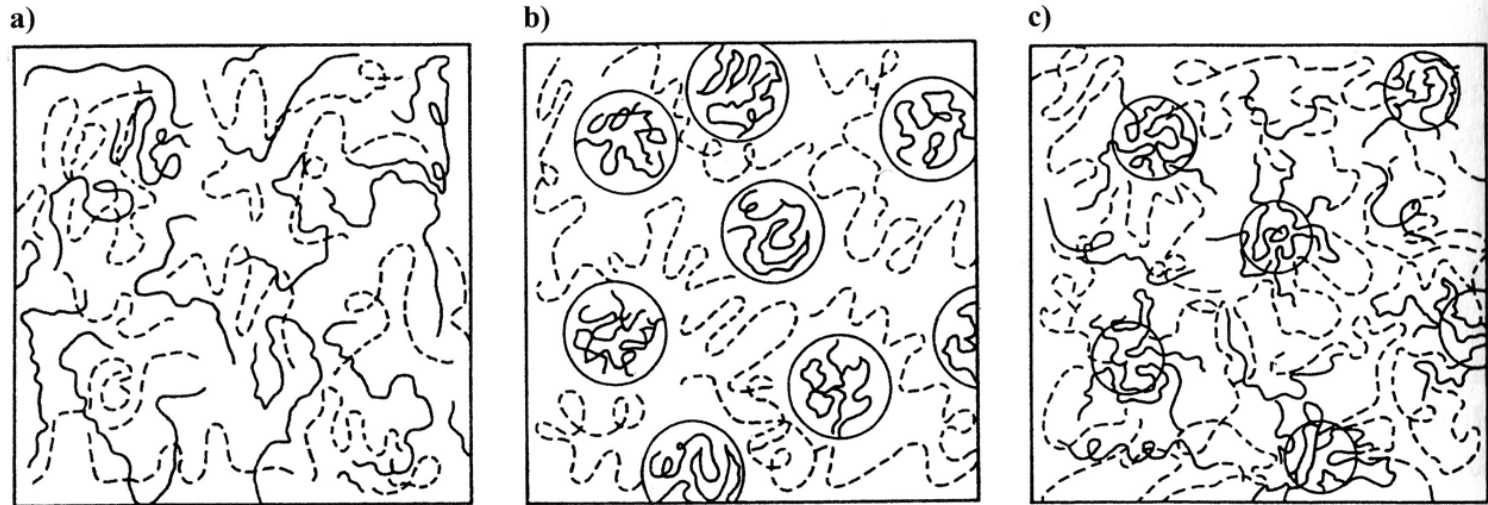
<https://www.youtube.com/watch?v=pxlJdjizQes>



Kinetyczna krzywa pęcznienia makrożeli

MIESZANINY I STOPY POLIMEROWE

Mieszanki polimerowe – układ dwóch lub większej liczby polimerów i/lub kopolimerów, w której udział danego składnika wynosi co najmniej 2%.



Morfologia mieszaniny dwóch polimerów A (----) i B (—); a) mieszalnych między sobą, b) niemieszalnych, c) częściowo mieszalnych

Mieszanka współmieszalna – układ polimerów, w których miary domen są porównywalne do wymiarów statystycznego segmentu cząsteczki.

MIESZANINY I STOPY POLIMEROWE

MIESZANINY POLIMEROWE cd.

Termodynamiczna mieszalność polimerów – zdolność do tworzenia stabilnych układów jednofazowych w całym zakresie ilościowego udziału składników.

Mieszalność można uzyskać przez:

- mechaniczne mieszanie na walcach lub wytłaczarce,
- odparowanie rozpuszczalnika z roztworu dwóch polimerów,
- koagulację polimerów z roztworu dwóch polimerów.

STOPY POLIMEROWE

Mieszanina polimerów wzajemnie niemieszających się – układy dwufazowe, skondensowane, w których prawdopodobieństwo zetknięć międzycząsteczkowych jest bardzo duże.

Praktyczne wykorzystanie stopów jest możliwe dzięki modyfikacji składników za pomocą czynników ułatwiających współmieszalność.

WARTO ZOBACZYĆ

<https://www.youtube.com/watch?v=gxGeK4rzEr0>

<https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fbioe.2020.00228/full>

<https://fr.coursera.org/lecture/material-behavior/6-19-rubbery-behavior-in-polymers-wSBae>

Środki pomocnicze

Środki pomocnicze wprowadzone do polimerów w procesie ich syntezy i przetwórstwa spełniają bardzo różne funkcje m.in. inicjują polimeryzację i wpływają na jej przebieg, regulują i poprawiają właściwości reologiczne, przetwórcze oraz użytkowe.

Najczęściej stosowane:

- stabilizatory,
- plastyfikatory (zmiękczacze),
- wypełniacze i nośniki wzmacniające,
- barwniki i pigmenty,
- środki smarne (poślizgowe),
- środki antyadhezyjne,
- porofory,
- emulgatory,
- rozpuszczalniki i rozcieńczalniki aktywne,
- utwardzacze,
- przyspieszacze i katalizatory,
- środki zmniejszające palność,
- środki antystatyczne.

Rzadziej stosowane:

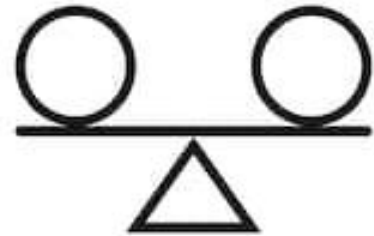
- środki do poprawy uderzalności,
- biostabilizatory,
- promotory adhezji,
- środki poprawiające odporność na działanie promieniowania jonizującego,
- środki przyspieszające rozkład polimeru,
- środki poprawiające przewodność cieplną lub elektryczną,
- fungicydy, insektycydy i repelenty,
- środki osuszające (desykanty),
- środki zapachowe.

Środki pomocnicze STABILIZACJA I STABILIZATORY

W normalnej temperaturze i przy wyeliminowaniu światła polimery są przez wiele lat stabilne, a ich właściwości nie ulegają widocznym zmianom.

Podstawowe reakcje, które powodują rozkład:

- depolimeryzacja
- destrukcja
- degradacja
- sieciowanie
- szczepienie



Czynniki wywołujące reakcje rozkładu to:

- energia (cieplna, świetlna, promienista, mechaniczna, ultradźwięki)
- utlenianie (głównie w procesie fotolizy UV)
- chemiczne czynniki agresywne (np. hydroliza)

Starzenie się polimerów jest procesem złożonym, prowadzącym najczęściej do nieodwracalnych zmian właściwości pod wpływem różnych czynników działających w funkcji czasu, zwykle są to zmiany niekorzystne, powodujące wzrost kruchości, mikropełnięć, twardości, zmiany barwy itp., i w ostateczności obniżenie wartości użytkowych wyrobów polimerowych.

Środki pomocnicze STABILIZACJA I STABILIZATORY

Czynniki powodujące starzenie:

- czynniki utleniające, w tym tlen i ozon zawarte w powietrzu,
- podwyższona temperatura, w tym również nagłe (cykliczne) zmiany temperatury,
- działanie światła, szczególnie promieni UV oraz promieniowania radiacyjnego,
- chemiczne substancje agresywne, również woda i para wodna
- naprężenia mechaniczne, szczególnie cykliczne zmieniające się naprężenia dynamiczne (prowadzące do zmęczenia tworzywa) itp.

Stabilizatory są to związki zwiększające odporność na działanie:

- podwyższonej temperatury – stabilizatory termiczne
- światła – absorbery UV,
- tlenu – antyutleniacze
- ozonu – antyozonaty
- promieniowania jonizującego
- metali o zmiennej wartościowości
- zmiennych naprężeń (zmęczenie)



Środki pomocnicze STABILIZACJA I STABILIZATORY

Tlen i podwyższona temperatura

- dezaktywacja tworzących się w polimerze wolnych rodników oraz rozkład grup wodoroditlenkowych.

Stabilizatory:

- fenole (wielowodorotlenowe i wielopierścieniowe)
- aminy aromatyczne
- organiczne związki siarki (merkaptany, tioetery i disarczki)
- związki fosforu (fosfiny)
- inne substancje



Światło

Pod wpływem pochłoniętej energii świetlnej polimery ulegają reakcjom fotolizy, utleniania i sieciowania. Stabilizatory świetlne to związki, posiadające zdolność pochłaniania promieni UV:

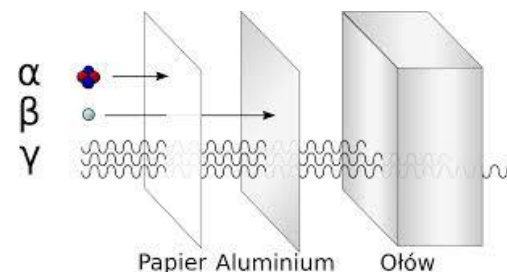
- pochodne salicylanu fenyłowego, benzoesany hydroksylofenylowe i inne substancje zawierające grupy karbonyłowe.

Następuje zamiana pochłoniętej energii promienistej na energię cieplną (o długich falach), mniej szkodliwą, lub kwanty promieniowania świetlnego o mniejszej energii.

Środki pomocnicze STABILIZACJA I STABILIZATORY

Promieniowanie jonizujące

Pod działaniem promieniowania jonizującego w polimerach zachodzą zmiany strukturalne, zmiany właściwości fizycznych i mechanicznych. Stabilizacja następuje poprzez rozproszenie pochłoniętej energii w postaci luminescencji lub energii cieplnej. Stabilizatory to związki z pierścieniem benzenowym, naftalenowym, antracenowym i pirydynowym: są to aminy aromatyczne i fenole dodawane w ilości 0,1-0,2% w stosunku do polimeru.



Metale o zmiennej wartościowości

To resztki nieprzereagowanych inicjatorów redoks, powodujących znaczne zmniejszenie okresu indukcji, pogarszających trwałość polimeru. Zapobiega temu dodatek substancji cheletotwórczych. Grupami kompleksotwórczymi są np. grupy R-C=O, R-S-, R-O-, (R)₂N-.

Najefektywniejsze środki przeciwstarzeniowe, działające w obecności soli metali – miedzi, manganu, żelaza, kobaltu i innych o zmiennej wartościowości są: disalicylopropenylo-diamid, 4-4'-dihydroksydifenyl, 1,4-di-β-naftylofenylenodi-amina.

Naprężenia mechaniczne

Najczęstszą przyczyną zmęczenia materiałów jest jednocześnie działanie naprężeń mechanicznych, podwyższonej temperatury i tlenu z powietrza.

Aby uniknąć zmęczenia mechanicznego należy:

- dążyć do otrzymania sieci przestrzennej odznaczającej się dużą trwałością
- wprowadzić stabilizatory przeciwdziałające reakcjom utlenienia w podwyższonej temp. i hamujące procesy termochemiczne
- modyfikować polimer przez zablokowanie zdolnych do reakcji ugrupowań.

W celu zwiększenia trwałości dynamicznej wprowadza się dodatek m.in. tiamin i disaiarczanu *p-t*-butylofenylu, które są akceptorami wolnych rodników i zapobiegają autokatalicznym procesom utleniania.



Inaczej **zmiękczacze**, są to ciekłe lub stałe, obojętne substancje organiczne o małej prężności par, które oddziałują fizycznie na polimer, tworząc z nim układ homogeniczny. Dodatek plastyfikatora do polimeru powoduje zmniejszenie oddziaływań międzycząsteczkowych wzdłuż łańcucha węglowego, w wyniku czego zmieniają się jego właściwości mechaniczne.

Następuje obniżenie:

- temperatury kruchości i zeszklenia polimeru
- temperatury mięknięcia
- twardości i wytrzymałości na rozciąganie przy jednoczesnym zwiększeniu elastyczności (odkształcalności)
- przyczepności do podłoża



Jest to najczęściej związek małocząsteczkowy, który migruje pomiędzy łańcuchy makrocząsteczek polimerów z grupami polarnymi, powoduje ich rozsuniecie, oddalenie, niszczy drugorzędowe wiązania (oddziaływania van der Waalsa) i tym samym prowadzi do zwiększenia ruchliwości segmentów makrocząsteczek, spełnia on również funkcję środka smarnego zmniejszającego tarcie podczas przesuwania się makrocząsteczek względem siebie.

W praktyce największą i najpowszechniej stosowaną grupą plastyfikatorów są estry kwasu ftalowego i fosforowego, a ponadto: abietynowego (kalafonii), są również plastyfikatory specjalne, takie jak: chloroparafiny, poliole, polieterole, amidy kwasów sulfonowych, wysokowrzące frakcje ropy naftowej.

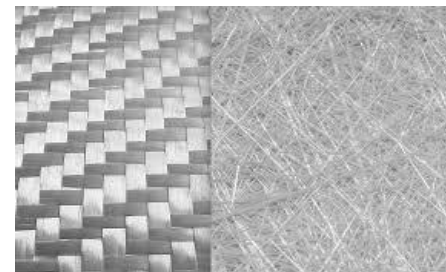
Środki pomocnicze

NAPEŁNIACZE I NOŚNIKI WZMACNIAJĄCE

Są to środki pomocnicze pochodzenia naturalnego lub syntetycznego, które wprowadzenie do polimerów (jako matrycy polimerowej) w różnej postaci, tworzą odpowiednie kompozyty polimerowe najczęściej o polepszonych właściwościach użytkowych.

Rozróżniamy:

- organiczne napelniacze naturalne (np. mączka drzewna, włókna celulozowe, lniane i sizalowe),
- nieorganiczne (np. kreda, kaolin, talk, mika, krzemionka, sadza, włókna azbestowe)
- syntetyczne (włókna szklane, węglowe, grafitowe, kulki szklane, wollastonit, whiskey oraz organiczne włókna syntetyczne)



Ze względu na postać dzielimy je na: proszkowe, włókniste, skrawkowe, wstęgowe, arkuszowe i kulkowe.

Napelniacze w postaci proszkowej, krótkich włókien i skrawków stosuje się najczęściej do otrzymywania tłoczyw (np. fenolowych, poliestrowych), natomiast w postaci długich włókien, pasm, mat i arkuszy – do otrzymywania tworzyw warstwowych (laminatów), w tym ostatnim przypadku noszą one nazwę nośników wzmacniających.

Środki pomocnicze

BARWIENIE I ŚRODKI BARWIĄCE

Najczęściej są to barwniki organiczne i nieorganiczne, najczęściej pigmenty, czyli substancje nierozpuszczalne w wodzie.



Barwienie można prowadzić w masie w samym procesie syntezy lub jego przetwarzania na gotowe wyroby (na sucho), a także powierzchniowo po uformowaniu wyrobu. Barwienie na sucho nie zapewnia takiej jakości zabarwienia, jaka jest osiągalna w przypadku barwienia w masie, dokonanego przez wytwórcę.

Spośród nieorganicznych pigmentów największe znaczenie ma ditlenek tytanu (biel tytanowa, TiO_2), tlenki chromu, barwiące na kolor zielony.

Pigmenty organiczne do barwienia tworzyw sztucznych charakteryzują się dużą intensywnością barwienia, połyskiem i czystością wybawień. Zastosowanie mają pigmenty rezaminowe (żółcień, oranż, czerwień, rubin, błękit i zieleń) oraz pigmenty ftalocyjanianów (zieleń i błękit).

Niektóre napelniacze stosowane do tworzyw sztucznych spełniają również rolę pigmentów barwiących. Należą do nich np. węglany wapnia (kreda, kalcyt, kreda strącana), węglan magnezowo-wapniowy (dolomit), krzemiany i siarczany(VI) baru, a także sadza.

Środki pomocnicze

ŚRODKI SMARNE (POŚLIZGOWE)

To substancje, które wprowadzone do polimerów ułatwiają ich przetwórstwo, nadają gładkość i połysk powierzchni, zmniejszają przyczepność tworzywa do gorących ścian form i urządzeń



przetwórczych oraz tarcie wytwarzane pomiędzy cząsteczkami polimerów i cząsteczkami innych środków pomocniczych.

Może następować wewnętrzne smarowanie, gdy jest duże powinowactwo chemiczne polimeru ze środkiem smarnym, działanie zewnętrzne występuje przy ograniczonej mieszalności układu z tendencją do osadzania się środka smarnego na powierzchni. Często oba te zjawiska wstępują jednocześnie.

Używane środki smarne można podzielić na:

- węglowodory (parafiny, воск polietylenowy) dla PVC, PS, PA, PMM
- wyższe alkohole (alkohol stearynowy) dla PVC, PS, PA, PMM
- wyższe kwasy tłuszczowe (kwas stearynowy) dla PVC, PS, PA, PMM,
- mydła (stearynian ołowiu) dla PVC – rury do wody pitnej,
- estry (stearynian n-butyłu) dla PS,
- amidy kwasowe (amid kwasu olejowego) dla PS, PP.

Ilość dodawanych środków smarnych wynosi zwykle od 0,2-0,5% wagowych.

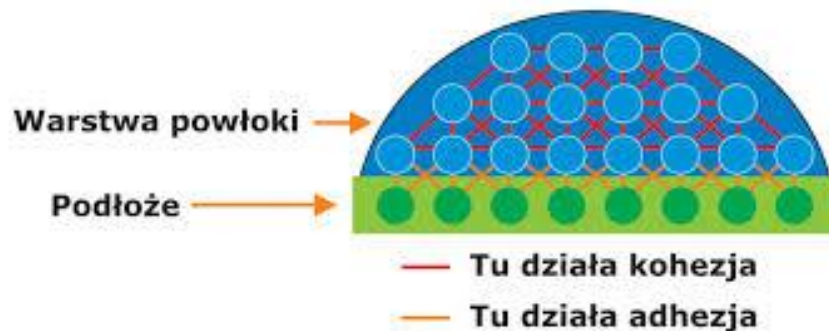
Środki pomocnicze

ŚRODKI ANTYADHEZYJNE

Środki przeciwprzyczepne (rozdzielcze) są to substancje, które wprowadzone do masy polimeru bądź na jego powierzchnię zapobiegają przyklejaniu się tworzywa do form i urządzeń przetwórczych, a tym samym ułatwiają wyjmowanie ukształtowanego wyrobu z formy, zabezpieczają powierzchnię urządzeń przetwórczych (form) przed korozyjnym działaniem polimerów i środków pomocniczych oraz sklejeniem folii podczas nawijania na bęben odbierający.

Stosuje się:

- woski,
- mydła metaliczne,
- sylikony,
- związki fluorowęglowe,
- oleje i tłuszcze,
- polioksyalkileny.

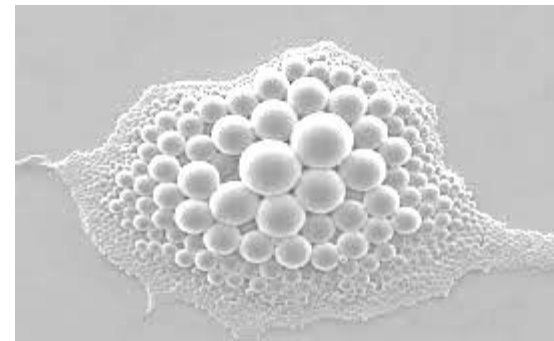


Najczęściej stosowane w postaci roztworu, dyspersji, lub emulsji, niekiedy w postaci cienkich folii.

Środki pomocnicze

ŚRODKI SPIENIAJĄCE (porofory)

Mogą być stałe, ciekłe lub gazowe, pochodzenia nieorganicznego lub organicznego.



Nieorganiczne to: wodorowęglan sodowy lub amonowy w kombinacji ze słabymi kwasami organicznymi, np. kwasem szczawiowym.

Jako stałe stosuje się głównie związki organiczne: azodikarbonamid, trihydrazynotriazyna, *p*-toluenosulfonylosemikarbazol, 5-fenylotetrazol i inne. Wprowadzane są zwykle łącznie z dodatkiem talku, tlenków metali lub pigmentów, które są ośrodkami zapoczątkowującymi rozkład poroforu. Stałe porofory rozkładają się w temp przetwórstwa, wydzielając gazowe produkty (N_2 , CO_2).

Porofory nieorganiczne są rzadziej używane.

Ciekłe porofory, jak np. niskowrzące węglowodory i chlorowco-węglowodory, rozpuszczają się całkowicie lub częściowo w matrycy polimerowej i ze wzrostem temperatury przechodzą w stan pary.

Środki pomocnicze

ŚRODKI SPIENIAJĄCE (porofory)

Gazowe porofory (CO_2 , N_2 , C_3H_7 , C_4H_{10}) są rozprowadzane pod ciśnieniem w polimerycznym produkcie lub substratach, w których są częściowo rozpuszczalne.



Gazowy porofor może być skuteczny tylko wówczas gdy substraty mają odpowiednią lepkość, ciśnienie gazu musi się tak długo utrzymywać, aż powstaną w lepkiej masie struktury komórkowe, przed zestaleniem się polimeru.

4 sposoby wprowadzenia poroforów do tworzyw:

- termicznie uplastycznione tworzywo wysyca się pod ciśnieniem gazem lub łatwopalną cieczą. Po ochłodzeniu tworzywo zawiera w sobie rozpuszczone ciekłe lub gazowe substancje porujące;
- wymieszanie tworzywa ze substancjami porującymi odbywa się w sposób mechaniczny, a następnie wypłukuje się je rozpuszczalnikami.
- proces polimeryzacji monomerów prowadzi się w obecności poroforów ciekłych lub stałych.
- ubijanie piany odbywa się mechanicznie - do lepkiej żywicy zawierającej substancję pianotwórczą wprowadza się za pomocą mieszadeł mechanicznych powietrze i w tym stanie żywicę się utwardza.

Środki pomocnicze

EMULSJE I EMULGATORY

ŚRODKI SIECIUJĄCE

ŚRODKI ZMNIEJSZAJĄCE PALNOŚĆ



Antypireny dzielimy na następujące grupy:

- specjalne związki nieorganiczne (trójtlenek antymonu z dodatkiem chlorowcowych związków organicznych),
- chlorowe związki organiczne,
- fosforowe związki organiczne,
- chlorowcowe związki organiczne fosforu.



ŚRODKI ZWIĘKSZAJĄCE PRZEWODNOŚĆ ELEKTRYCZNĄ

- wprowadza się do polimerów przewodzący napełniacz lub nakłada na ich powierzchnię odpowiednie powłoki przewodzące: przez natrysk płomieniowy cynku, lakierowanie przewodzącymi lakierami, galwanizowanie i metalizację próżniową, a także laminowanie.



Środki pomocnicze

ŚRODKI ANTYELEKTROSTATYCZNE

Antystatyki - powodują rozładowanie ładunku elektrostatycznego nagromadzonego na powierzchni tworzywa.



Wewnętrzne – wprowadzane do polimeru i dokładnie rozprowadzane w masie tworzywa podczas procesu przetwórczego. Środek ten (np. sadza) po pewnym czasie migruje na powierzchnię i wywołuje działanie antystatyczne. Zewnętrzne antystatyki wprowadza się w postaci roztworów na powierzchnię tworzywa (przez zanurzenie lub natryskiwanie) wcześniej uformowanych wyrobów.

Podział:

- sadza, stosowana jako napełniacz polimerów,
- wielowodorotlenowe alkohole i ich estry – wewnętrzne antystatyki,
- estry kwasów tłuszczowych: polialkoholi (gliceryna, sorbitol) i etery glikoli polietylenowych,
- aminy i amidy kwasowe,
- czwartorzędowe sole amoniowe – zewnętrzne antystatyki,
- anionowe.



Środki pomocnicze

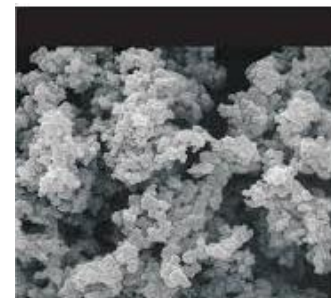
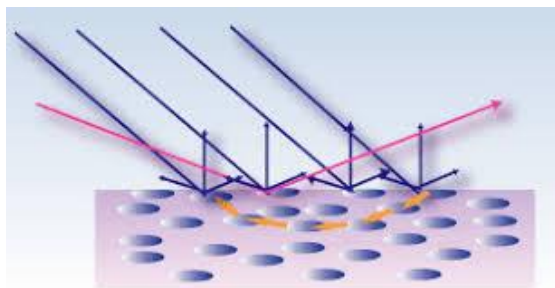
ŚRODKI TIKSOTROPOWE

związki poprawiające charakterystykę reologiczną zapobiegają ściekaniu żywicy naniesionej na pionowe podłoże, najczęściej są nimi tlenek magnezu lub koloidalna krzemionka, wprowadzone w ilości 1-3%.



ŚRODKI MATUJĄCE

koloidalna krzemionka oraz woski polietylenowe i polipropylenowe, użyte w ilości 5-10%.



Środki pomocnicze

BIOSTABILIZATORY

- hydroksychinolinowe związki miedzi i inne.



ŚRODKI BIODEGRADOWALNE

- przyspieszenie procesów starzenia

ŚRODKI ZAPACHOWE – dezodoranty (związki organiczne) dodawane do tworzyw sztucznych (i do mieszanki gumowej) w celu stłumienia nieprzyjemnej woni lub nadania wyrobom swoistego zapachu.



INSEKTYDY I REPELENTY – chronią tworzywa sztuczne przed termitami i częściowo gryzoniami, estry kwasu fosforowego, chlorofenole, naftalen kamforę inne substancje.



Rozporządzenia i akty prawne

- Przemysł chemiczny - Dz. U. z 2002 r. Nr 81, poz. 735.

ROZPORZĄDZENIE MINISTRA GOSPODARKI z dnia 7 czerwca 2002 r.

w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy przy przetwórstwie tworzyw sztucznych

- Dyrektywa Komisji 93/105/WE z dnia 25 listopada 1993 r. ustanawiająca załącznik VII D, zawierający informacje wymagane w dokumentacji technicznej określonej w art. 12 siódmej zmiany do dyrektywy Rady 67/548/EWG
 - Ustawa o substancjach i preparatach chemicznych - z dnia 11 września 2001 (Dz. U. Nr 11 poz. 84).
 - Ustawa o zmianie ustawy o substancjach i preparatach chemicznych oraz o zmianie niektórych innych ustaw - Ustawa z dnia 17 października 2003 (Dz. U. Nr 189 poz. 1852).
 - REACH - Rozporządzenie w sprawie opłat i należności - Rozporządzenie Komisji (WE) nr 340/2008 z dnia 16 kwietnia 2008 r. w sprawie opłat i należności wnoszonych na rzecz Europejskiej Agencji Chemikaliów na mocy rozporządzenia (WE) nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH).
Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej L 107 z dnia 17 kwietnia 2008r.
-

REGULACJE PRAWNE DOTYCZĄCE CHEMIKALIÓW (1)

Przepisy dotyczące produkcji, obrotu (handlu) i stosowania chemikaliów określanych jako substancje i preparaty chemiczne. *Podstawa prawna:*

Rozporządzenie (WE) Nr 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r. (Dz.U. UE z dnia 29.5.2007)

Ustawa z 11.01.2001 o substancjach i preparatach chemicznych (Dz.U. z 2001 r. Nr 11, poz.85 z późn. zm.)

2. Przepisy dotyczące transportu drogowego chemikaliów i innych materiałów określonych nazwą materiałów niebezpiecznych. *Podstawa prawna:*
Oświadczenie rządowe w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu Umowy europejskiej dotyczącej międzynarodowego przewozu drogowego towarów niebezpiecznych (ADR), sporządzonej w Genewie dnia 30 września 1957 r., wraz ze znowelizowanymi tekstami załączników A i B do tej umowy. (Dz.U. z 1999 r. Nr 30, poz.287 z późn. zm.)
-

REGULACJE PRAWNE DOTYCZĄCE CHEMIKALIÓW (2)

3. Przepisy dotyczące chemikaliów będących czynnikami pracy stwarzającymi szczególne zagrożenie dla zdrowia lub życia.

Podst. prawna:

Ustawa Kodeks pracy. Dz. X (Dz.U. 1998 nr 21 poz. 94 z późn. zm.)

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 30 grudnia 2004 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy związanej z występowaniem w miejscu pracy czynników chemicznych (Dz.U. 2005 nr 11 poz. 86)

Rozporządzenie MPiPS z 29.11.2002 w sprawie najwyższych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Dz.U. Nr 217, poz.180)

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 1 grudnia 2004 r. w sprawie substancji, preparatów, czynników lub procesów technologicznych o działaniu rakotwórczym lub mutagennym w środowisku pracy (Dz.U. 2004 nr 280 poz. 2771 z późn. zm.)

REGULACJE PRAWNE DOTYCZĄCE CHEMIKALIÓW (3)

4. Przepisy określające wymagania związane z bezpieczeństwem użytkowania wyrobów^{*)} wytworzonych z udziałem chemikaliów (w tym polimerów):

Ustawa z dnia 30 sierpnia 2002 r. o systemie oceny zgodności

Ustawa z dnia 16 kwietnia 2004 r. o wyrobach budowlanych

Ustawa z dnia 20 kwietnia 2004 r. o wyrobach medycznych

Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. o bezpieczeństwie żywności i żywienia

Ustawa z dnia 11 maja 2001 r. o opakowaniach i odpadach

Wykaz Polskich Norm (PN) wprowadzających europejskie normy zharmonizowane

z dyrektywami nowego podejścia

^{*)} czyli z eliminacją zagrożeń dla życia i zdrowia ludzi i zwierząt, mienia i środowiska (zgodnie z Dyrektywami Nowego Podejścia)