

---

# CHEMIA MATERIAŁÓW

## Wykład 1

---

# CEL

---

- podstawowe definicje i pojęcia dt. polimerów
  - omówienie właściwości, otrzymywania i zastosowania najważniejszych polimerów syntetycznych i naturalnych
  - biodegradacja i tworzywa biodegradowalne
  - materiały metaliczne, stopy
  - materiały ceramiczne, szkło
  - nowoczesne materiały specjalnego przeznaczenia
-

---

**Polimery** są wielkimi cząsteczkami zbudowanymi z prostych *jednostek powtarzalnych*.

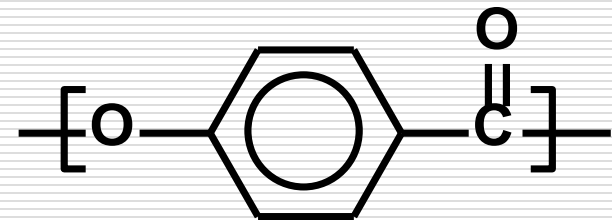
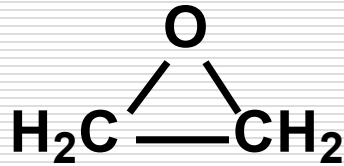
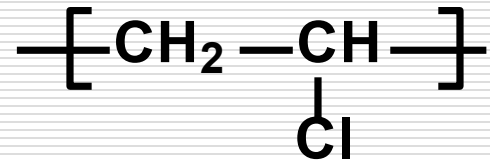
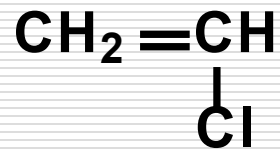
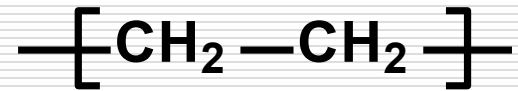
Słowo *poly* pochodzi z greckiego i oznacza „wiele” i *mer* oznacza „część”.

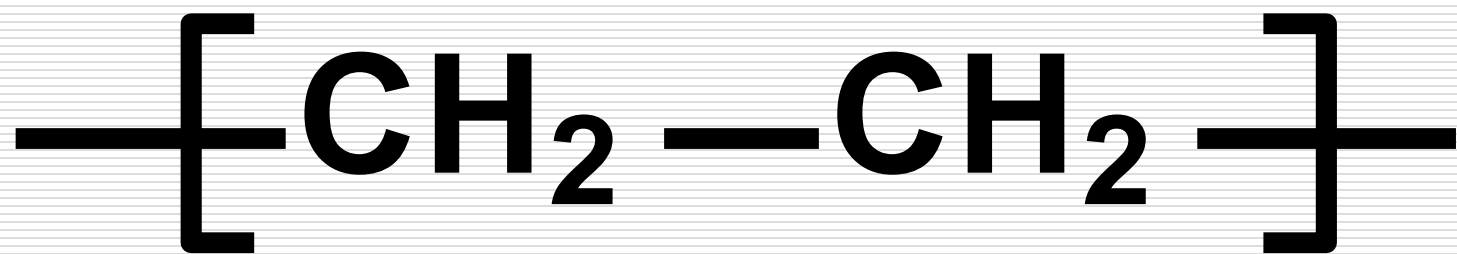
**Makrocząsteczka** i **makromolekuła**, są to pojęcia oznaczające polimer, są to jego synonimy.

Polimery są syntezowane z prostych związków chemicznych zwanych *monomerami* (pojedyncza część) poprzez proces zwany *polimeryzacją*.

# MONOMER

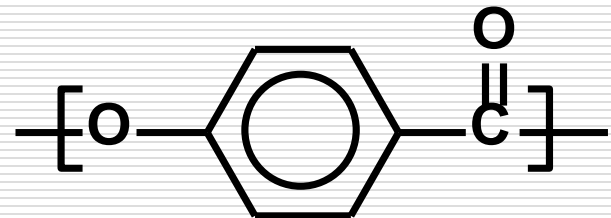
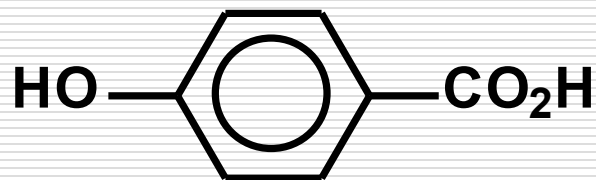
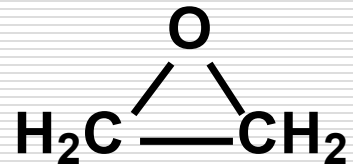
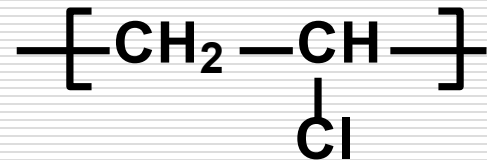
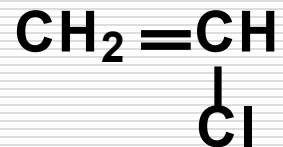
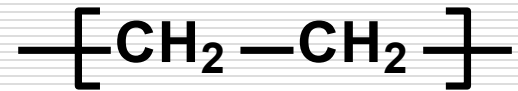
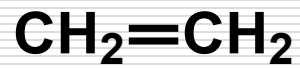
# POLIMER





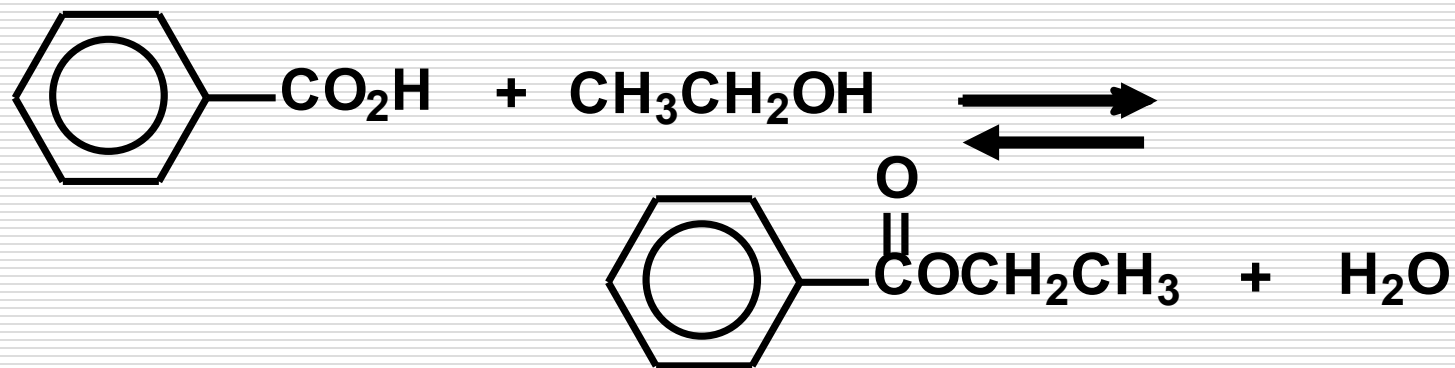
# MONOMER

# POLIMER

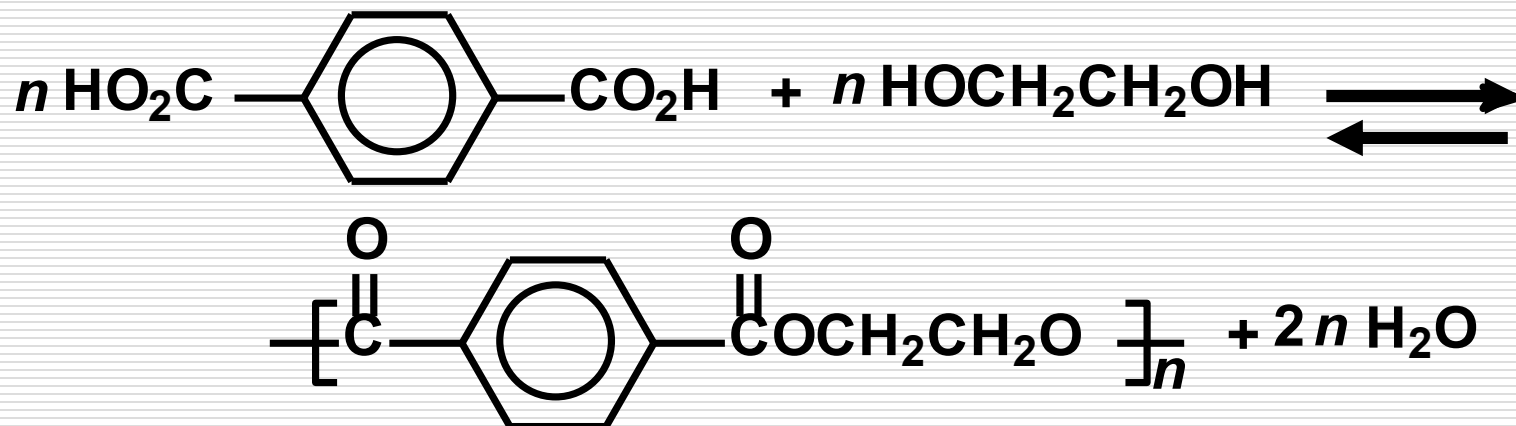


# REAKCJE CHEMII ORGANICZNEJ

---



# REAKCJE POLIMERYZACJI I POLIKONDENSACJI



# DEFINICJE

---

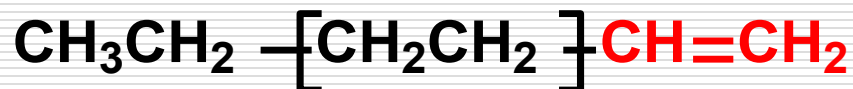
**Polimer** (*polymer*)- duża cząsteczka – makrocząsteczka, makromolekuła, utworzona z wielu części.

**Oligomer** (*oligomer*) – tylko kilka cząsteczek monomerów połączonych jest ze sobą, czego wynikiem jest mała masa molekularna polimeru. Z greckiego *znaczy oligos* „kilka”.

Stale powtarzalną jednostkę chemiczną nazywa się **jednostką powtarzalną** (*repeating unit*) lub **jednostką strukturalną polimeru**.

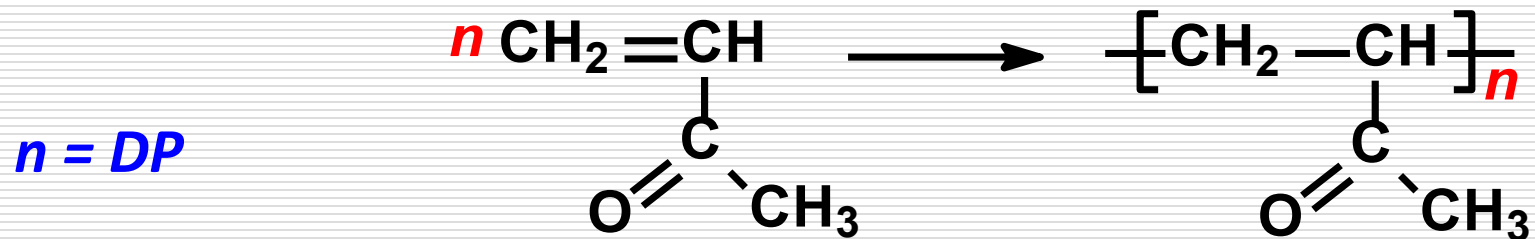
Przyjęto, że jednostką powtarzalną jest  $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{]}-$ , a nie  $-\text{[CH}_2\text{]}-$ .

**Grupy końcowe** (*end groups*) – części cząsteczki znajdujące się na jej końcu, o ile są one specyficzne i posiadają jakieś znaczenie.



# Stopień polimeryzacji ( DP )

Liczba jednostek powtarzalnych w łańcuchu polimeru.



$$\text{Masa cząsteczkowa} = \frac{500}{DP} \times 86 \text{ u} = 43\,000 \text{ u}$$

*masa cząsteczkowa  
jednostki powtarzalnej*

Próbka polimeru zawiera w praktyce łańcuch o różnej długości,  
wprowadzono pojęcie **średniego stopnia polimeryzacji**

$\overline{DP}$

# STRUKTURA POLIMERÓW

---



homopolimer (*homopolymer*)



kopolimer przemienny (*Alternating copolymer*)



kopolimer statystyczny (*Random copolymer*)

---

# STRUKTURA POLIMERÓW

---



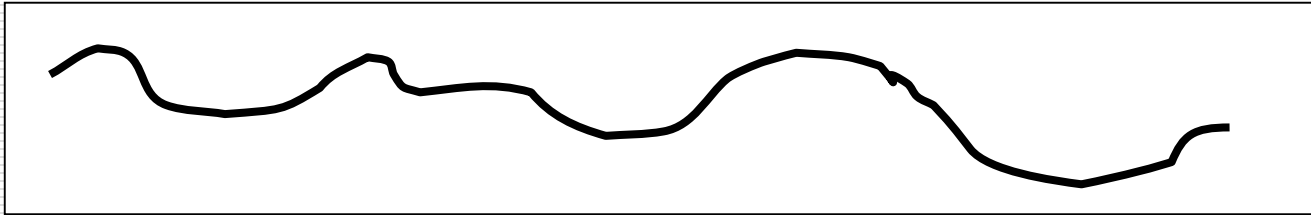
kopolimer blokowy (*Block copolymer*)



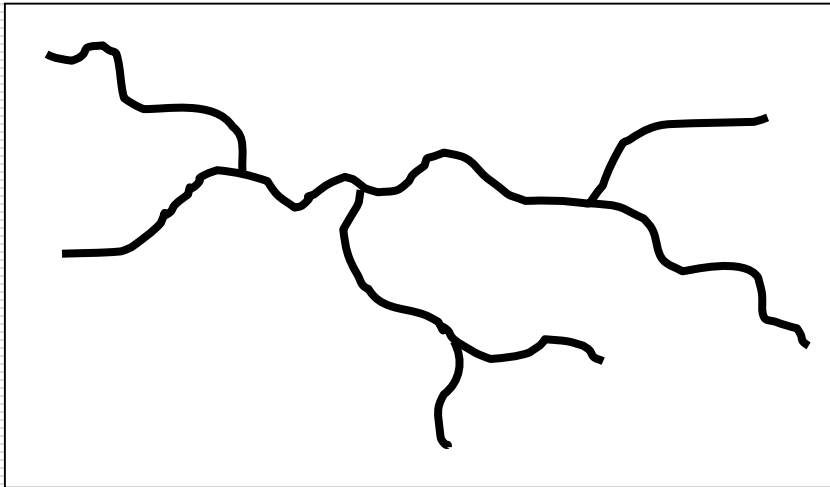
kopolimer szczepiony (*Graft copolymer*)

# STRUKTURA POLIMERÓW

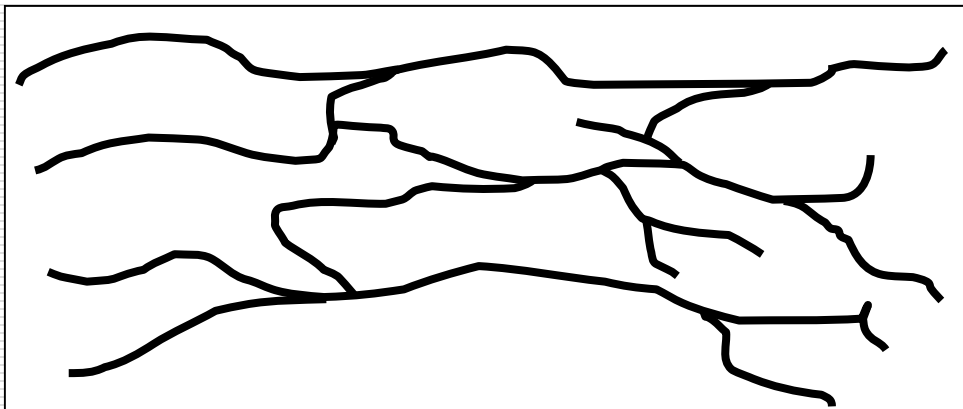
---



**polimer liniowy** (*linear*)



**polimer rozgałęziony** (*branched*)



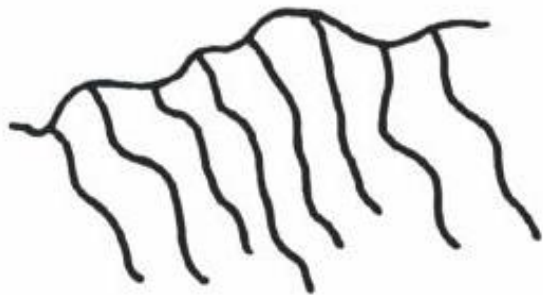
**polimer usieciowany** (*network*)



# STRUKTURA POLIMERÓW

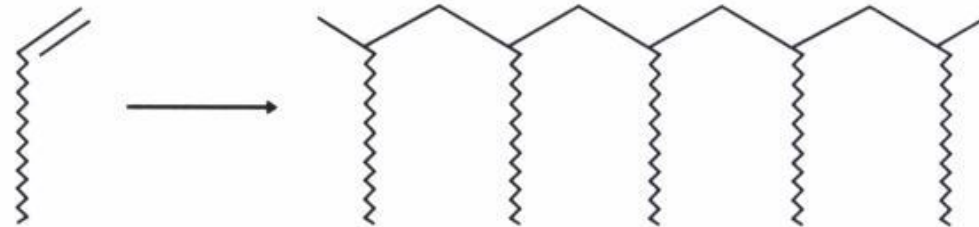


polimery gwiazdziste (*star polymers*)



polimery grzebieniowe (*comb polymers*)

makromer



# STRUKTURA POLIMERÓW

---



polimery przypominające skórę (*ladder polymer*)



polimery przypominające niedoskonałą skórę (półskórę)  
(*semiladder* lub *stepladder polymer*)



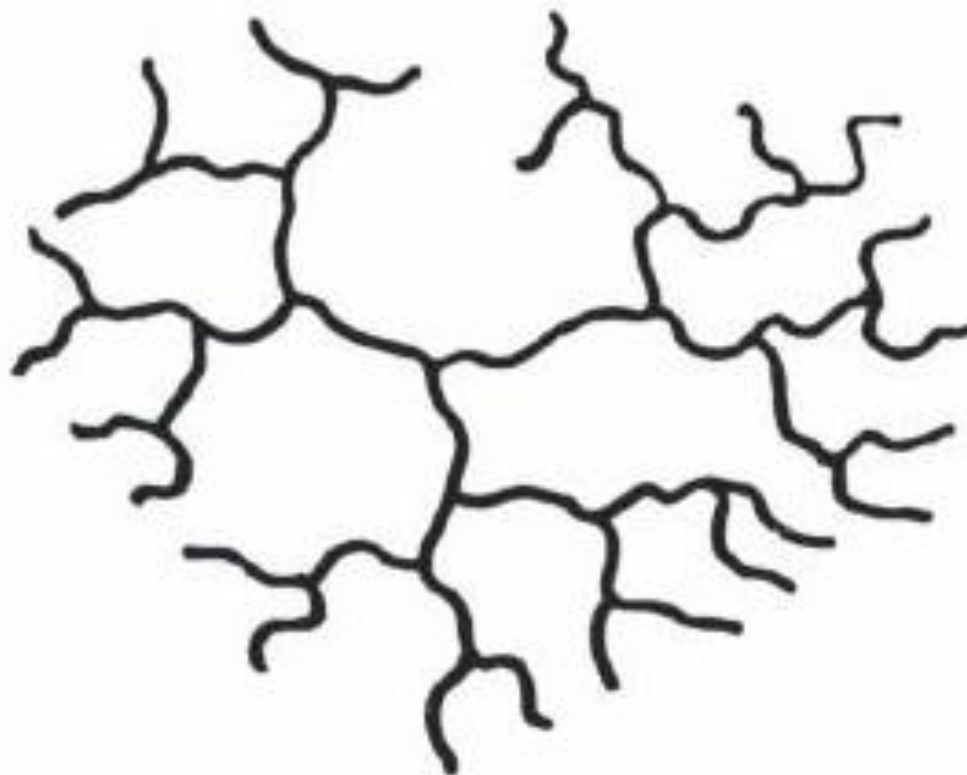
polimery przypominające koraliki na nitce (*polyrotaxane*)

# STRUKTURA POLIMERÓW

---



polimery przypominające ogniwa łańcucha (*polycatenane*)



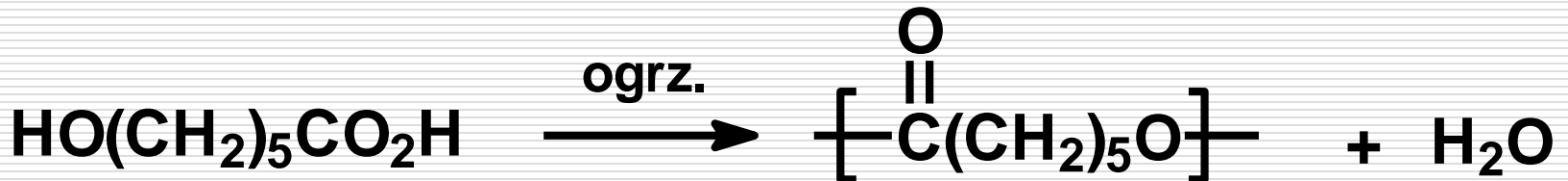
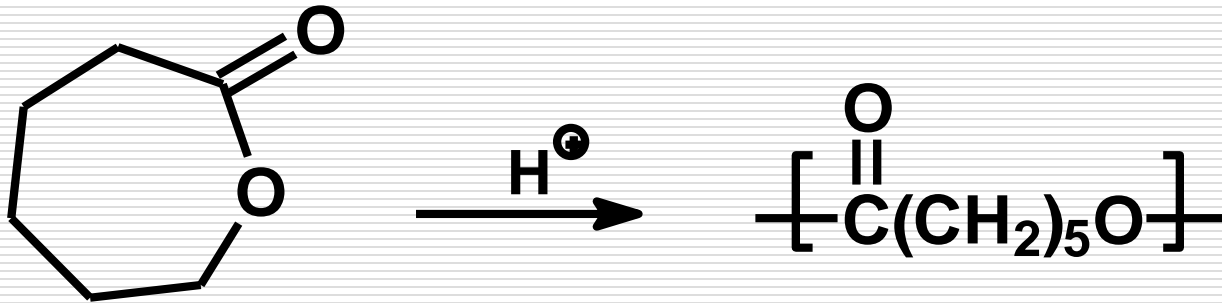
dendrymery  
z greckiego *dendron* – drzewo (*dendrimer*)

# PROCESY POLIMERYZACJI

---

- polimeryzacja addycyjna
- polimeryzacja kondensacyjna

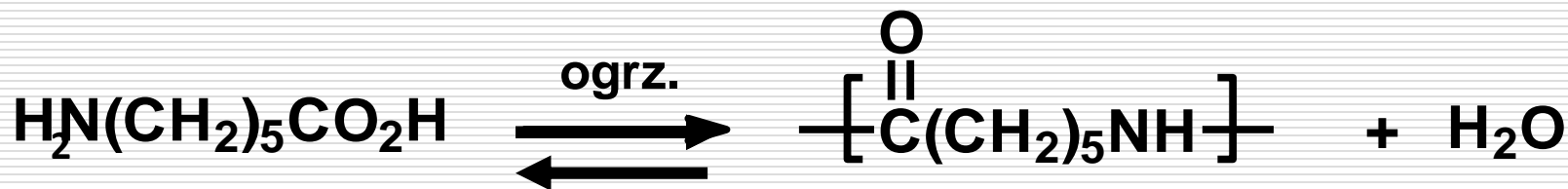
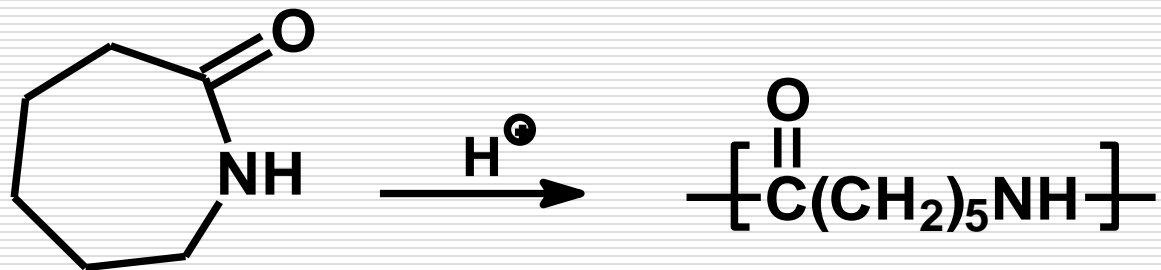
a) poliester z laktonu i kwasu ω-hydroksykarboksylowego



# PROCESY POLIMERYZACJI

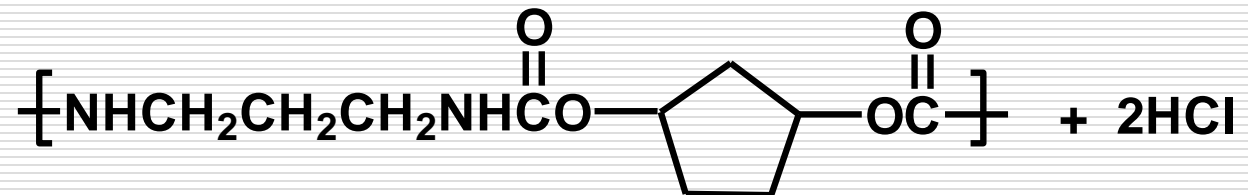
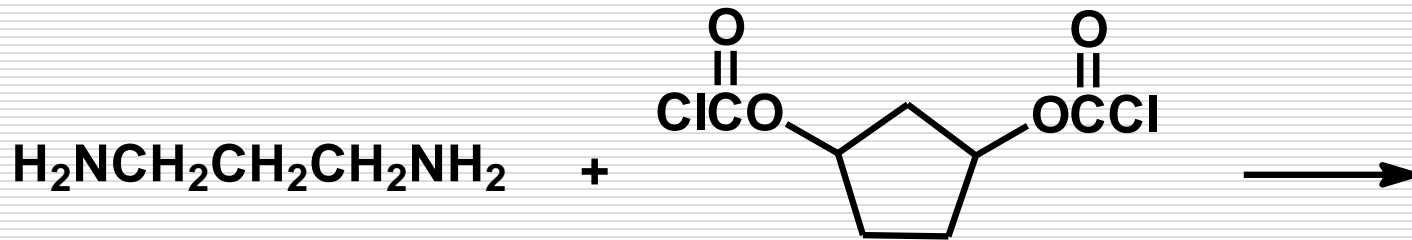
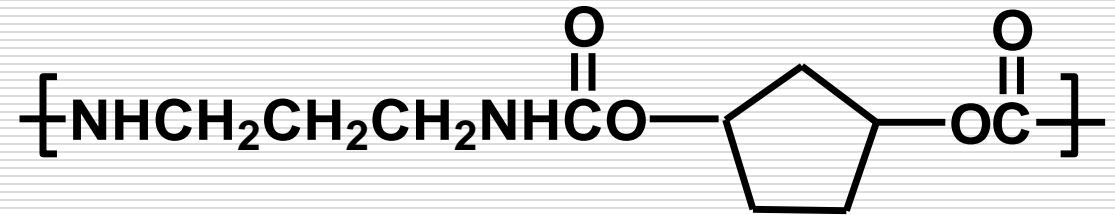
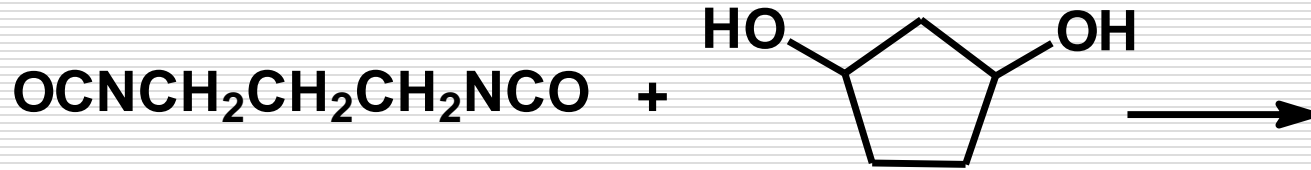
---

b) poliamid z laktamu i ω-aminokwasu:



# PROCESY POLIMERYZACJI

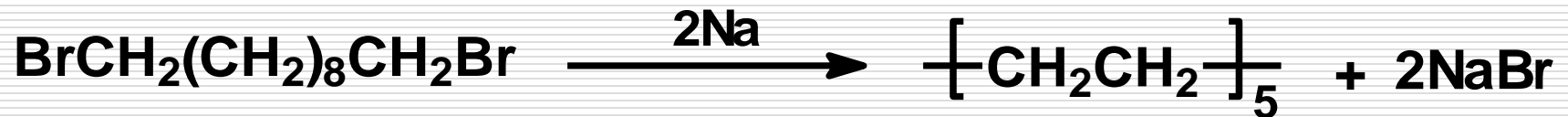
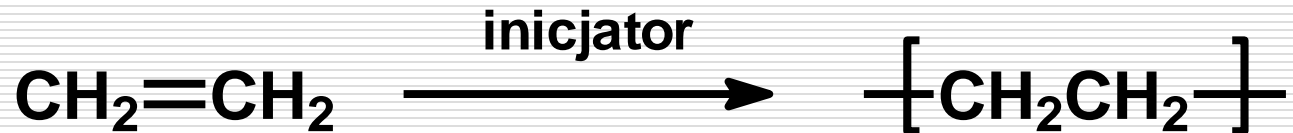
c) poliuretan z diizocyjanianu i diolu oraz diaminy i bischloromrówczanu:



# PROCESY POLIMERYZACJI

---

d) polimer węglowodorowy z etylenu i  $\alpha,\omega$ -dibromku w reakcji Wurtza.



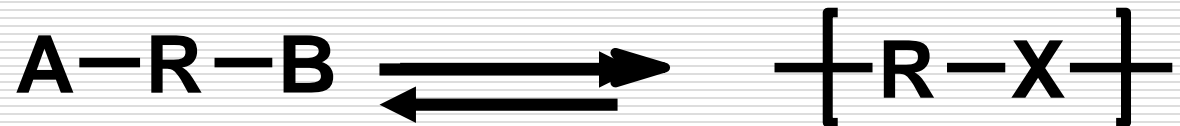
Klasyfikacja w zależności od przebiegu procesu wzrostu makrocząsteczki:

- **wzrost stopniowy** – step reaction lub step-growth
- **wzrost łańcuchowy** – chain reaction lub chain growth

# POLIMERYZACJA STOPNIOWA

---

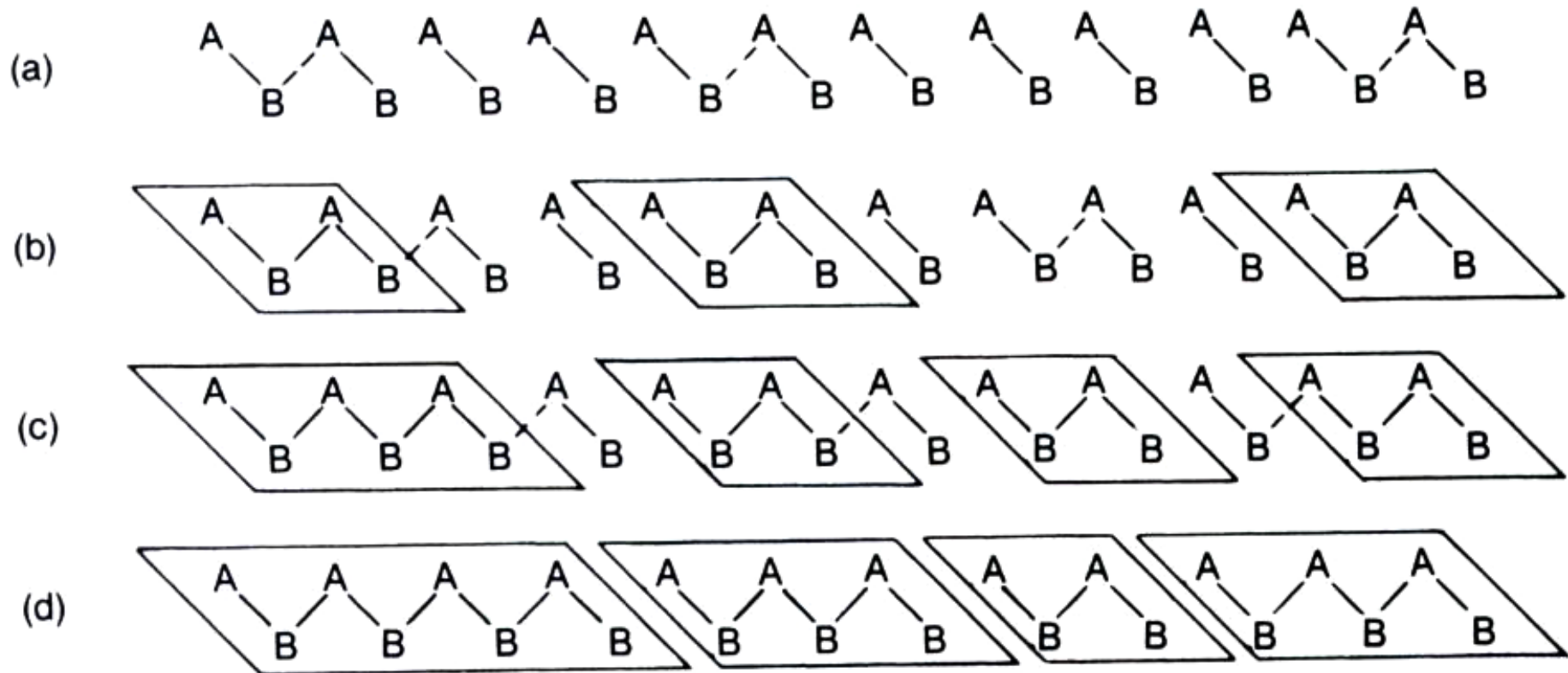
- monomer ma dwie grupy funkcyjne A i B w tej samej cząsteczce,  
które razem tworzą grupę X:



- w reakcje wchodzi dwa monomery dwufunkcyjne:



# POLIMERYZACJA STOPNIOWA



# POLIMERYZACJA STOPNIOWA

---

Równanie wiążące  $DP$  ze stopniem przereagowania monomeru  $p$  :

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} \quad N = N_0(1 - p)$$

$N_0$  – początkowa liczba cząsteczek

$N$  – liczba cząsteczek, które przereagowały, po określonym czasie reakcji

$$\overline{DP} = \frac{N_0}{N}$$

$\overline{DP}$  - stopień polimeryzacji (polikondensacji)

$$\overline{DP} = \frac{1}{1 - p}$$

# POLIMERYZACJA ŁAŃCUCHOWA

---

*Inicjowanie:*



*Propagacja (wzrost):*

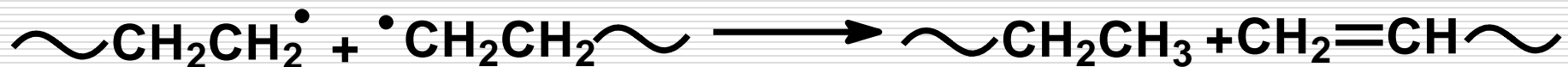


*Terminacja (reakcja zakończenia):*

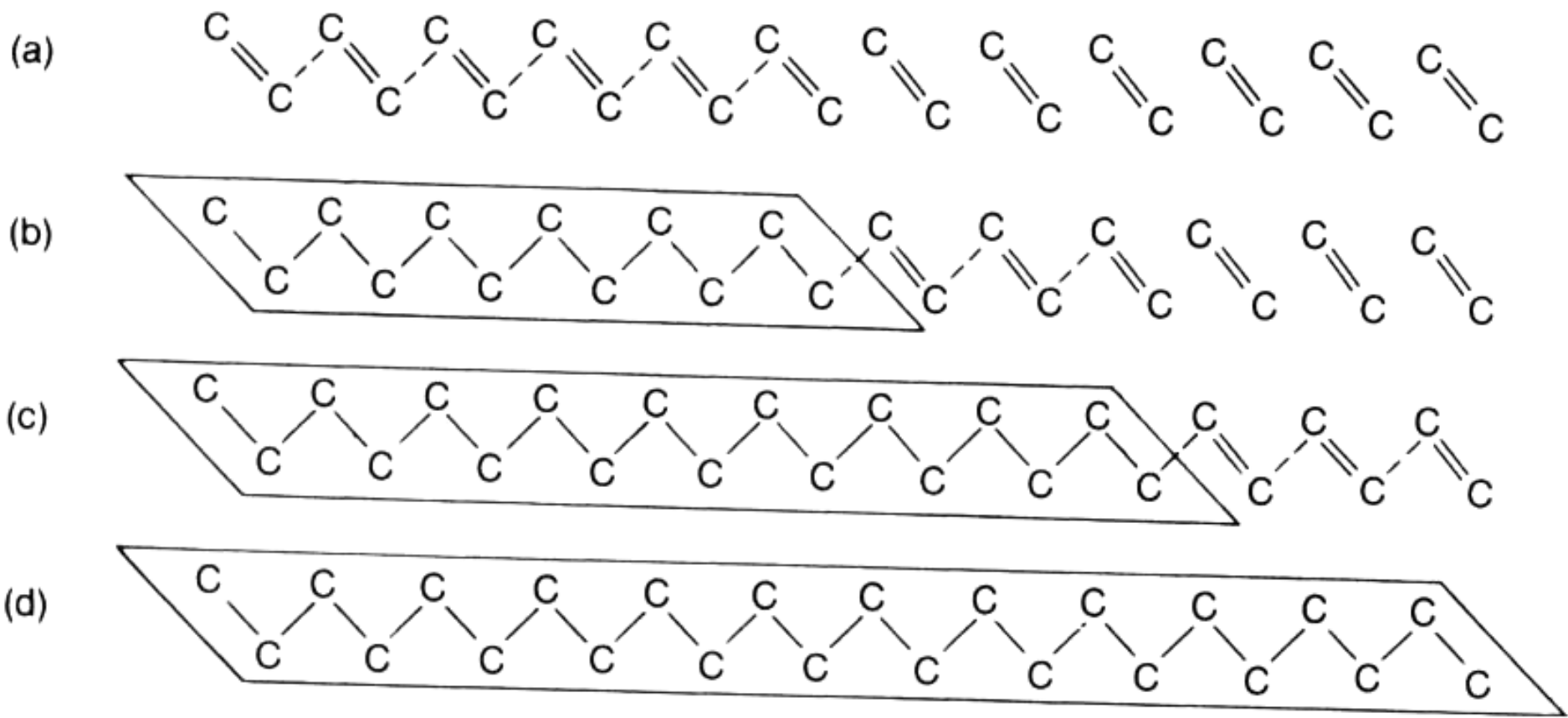
*rekombinacja:*



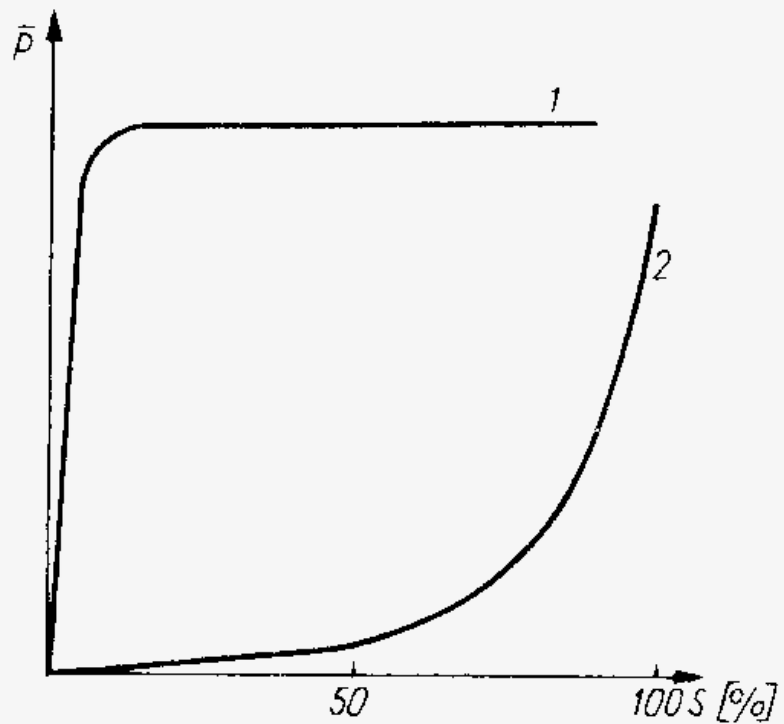
*dysproporcjonowanie:*



# POLIMERYZACJA ŁAŃCUCHOWA



<b>Polimeryzacja stopniowa</b>	<b>Polimeryzacja łańcuchowa</b>
Wzrost polimeru następuje dzięki reakcjom pomiędzy monomerami, oligomerami i polimerami	Wzrost polimeru następuje poprzez sukcesywną addycję jednostki monomeru do określonej liczby wzrastających łańcuchów
Stopień polimeryzacji jest niski	Stopień polimeryzacji może być bardzo wysoki
Monomer zostaje zużyty bardzo szybko, podczas gdy masa cząsteczkowa wzrasta wolno	Monomer zostaje zużyty relatywnie wolno, ale masa cząsteczkowa wzrasta gwałtownie
Nie wymagany jest inicjator, taki sam mechanizm reakcji	Inicjacja, i propagacja mają inne mechanizmy reakcji
Brak procesu terminacji, grupy końcowe nadal reaktywne	Konieczny etap terminacji
Szybkość polimeryzacji wzrasta stale wraz z przereagowaniem grup funkcyjnych	Szybkość polimeryzacji wzrasta gwałtownie podczas dodawania inicjatora, a potem pozostaje wartością stałą



Zależność stopnia polimeryzacji od stopnia konwersji dla polimeryzacji łańcuchowej (krzywa 1) i stopniowej (krzywa 2)

# Przemysłowe metody polimeryzacji łańcuchowej

---

-polimeryzacja w masie

-polimeryzacja w fazie gazowej

-polimeryzacja w roztworze

-polimeryzacja suspensyjna

-polimeryzacja emulsyjną

**Polikondensacja**

---

# POLIMERYZACJA W MASIE

---

**(polimeryzacja blokowa)**

**Materiał wyjściowy składa się głównie z samego monomeru ze śladowymi ilościami inicjatora i ewentualnie środka przenoszenia łańcucha (w celu zmiany masy molowej i polidispersyjności)**

**Trzy polimery produkuje się metodą polimeryzacji w masie na skalę przemysłową:**

- polietylen,**
- polistyren**
- poli(metakrylan metylu).**

**Metoda wieżowa**

**Metoda bębnowa**

---

# POLIMERYZACJA

## W MASIE

Metoda dwuetapowa polimeryzacji w masie (proces do pełnej konwersji):

- polimeryzacja wstępna do 30% konwersji
- polimeryzacja właściwa do 99% konwersji (w reaktorze wieżowym)

**1** – zbiornik z monomerem

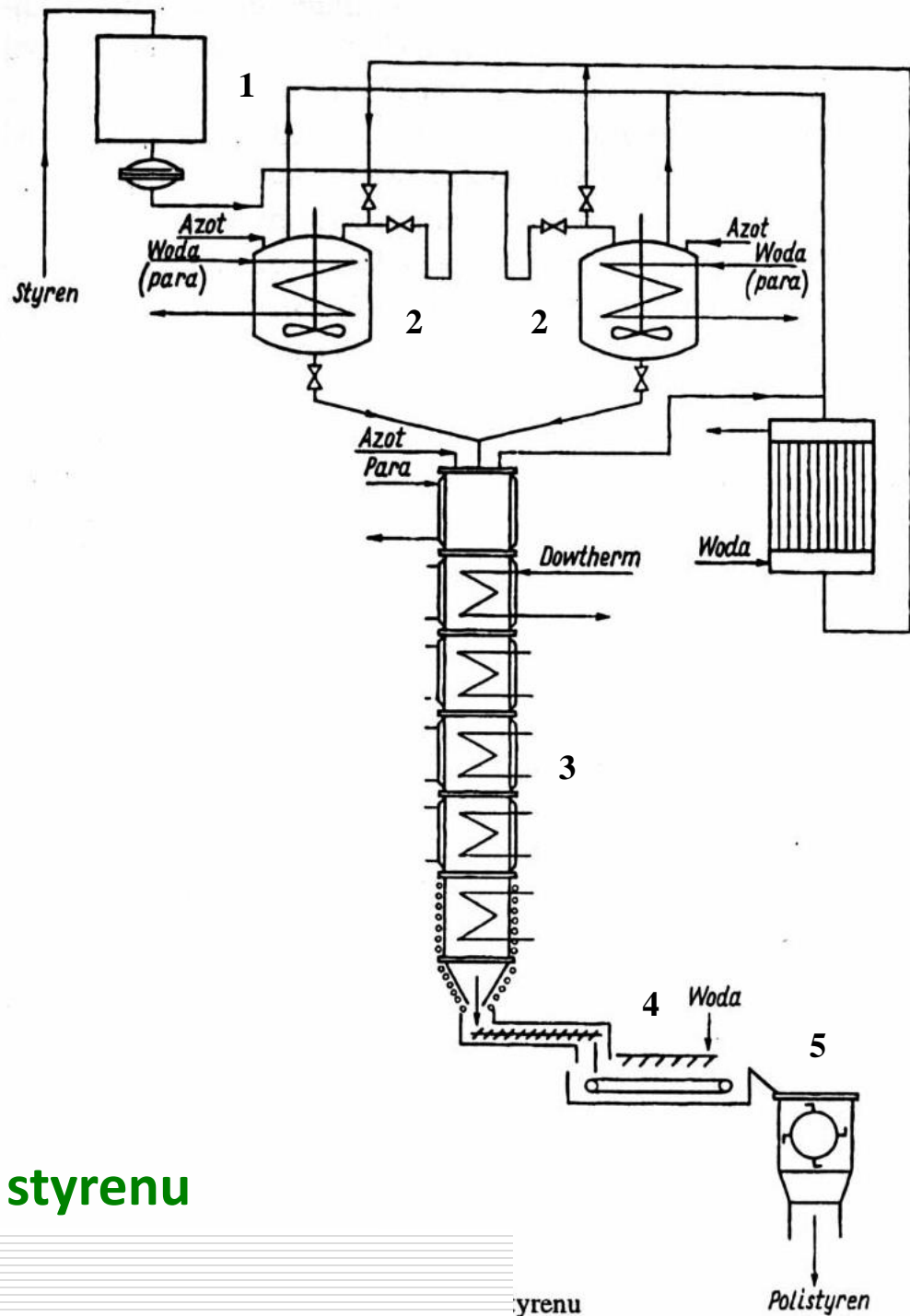
**2** – prepolimeryzator (aluminiowy reaktor z płaszczem grzejno – chłodzącym o obj. 2 m<sup>3</sup>)

**3** – wieża polimeryzacyjna (reaktor sześciocząłonowy o obj. 1,5 m<sup>3</sup>, średnicy 0,75 m i długości 6 m)

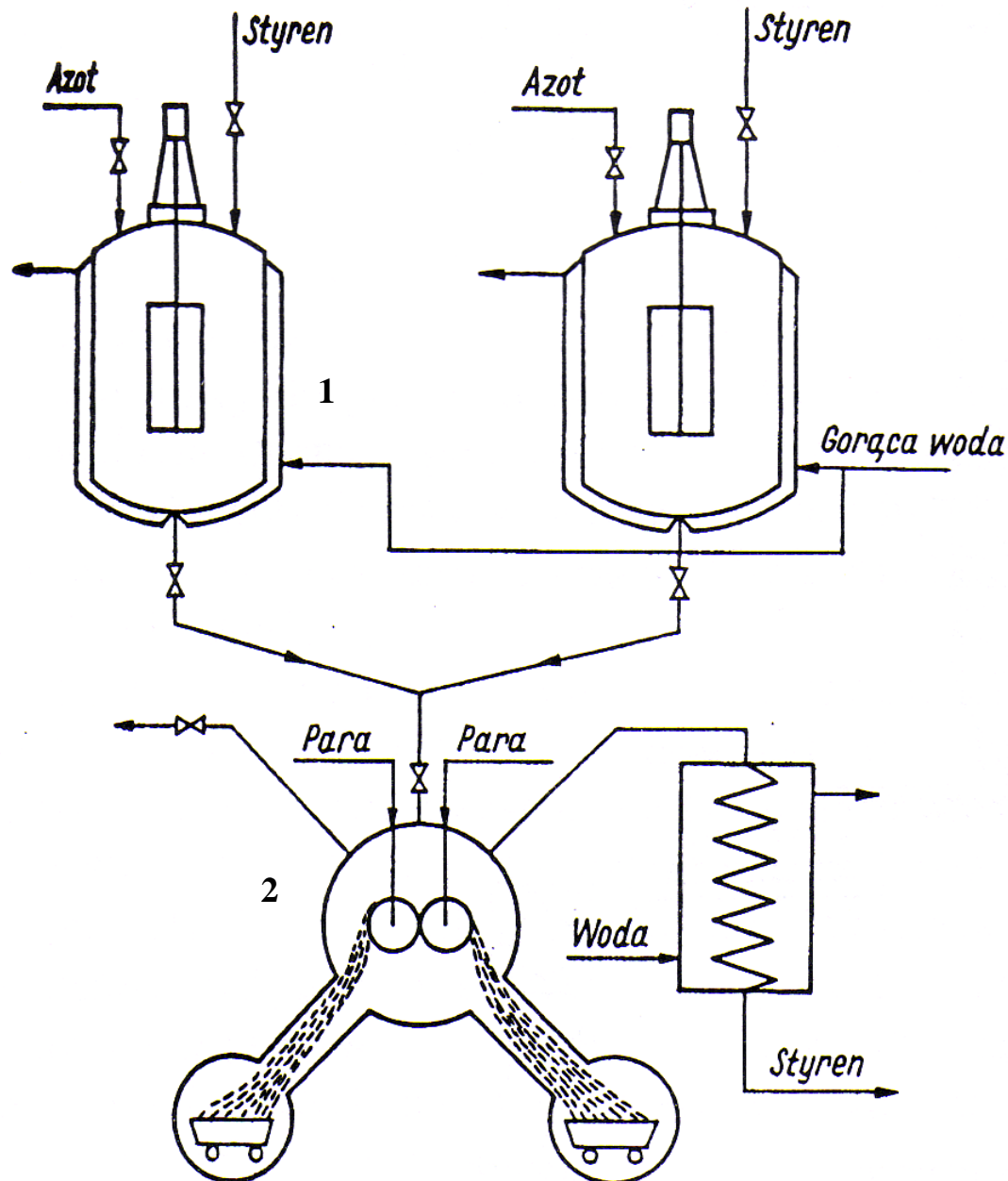
**4** – wytłaczarka

**5** – rozdrabniarka

## Metoda wieżowa polimeryzacji styrenu



# POLIMERYZACJA W MASIE



Prepolimer (stopień konwersji 35%) podaje się w sposób ciągły na ogrzewane (parą wodną od wewnątrz do temp.ok.200°C) walce znajdujące się w komorze próżniowej. Tam biegnie polimeryzacja pod zmniejszonym ciśnieniem ( $p = 1333 - 2000$  Pa). Otrzymany polimer jest zgarniany nożami na tace i rozdrabniany na młynach nożowych.

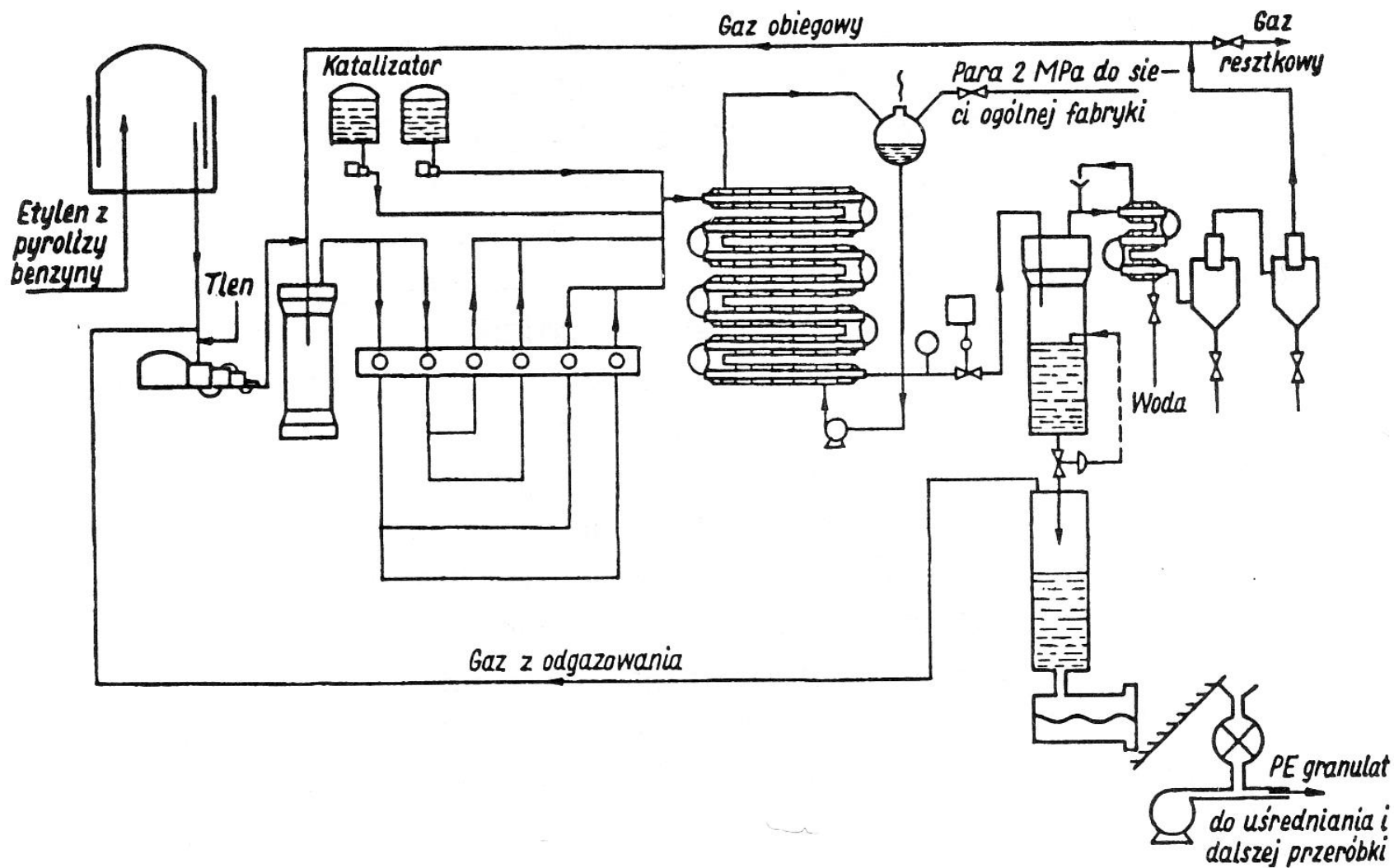
Wydajność 120 -150 kg/h.

1 – prepolimeryzator

2 – dwa walce w zamkniętej obudowie (walce o średnicy 0,5 m i długości 1 m, obroty 1,5 – 2/min.)

**Metoda bębnowa  
polimeryzacji styrenu**

# POLIMERYZACJA W FAZIE GAZOWEJ



Schemat otrzymywania polietylenu metodą wysokociśnieniową

# POLIMERYZACJA W ROZTWORZE

---

## Dwie metody polimeryzacji w roztworze:

- zarówno monomer jak i powstały polimer rozpuszczają się danym rozpuszczalniku (*metoda lakierowa*).
  - tylko monomer rozpuszcza się w rozpuszczalniku, powstający polimer wytrąca się w środowisku reakcji w postaci bardzo drobnego proszku lub zawiesiny (*metoda strąceniowa*),
-

# POLIMERYZACJA DYSPERSYJNA

---

## POLIMERYZACJA SUSPENSYJNA

### (polimeryzacja peretłkowa)

Monomer nie jest rozpuszczony, a zawieszony w obojętnej cieczy, którą zwykle jest woda.

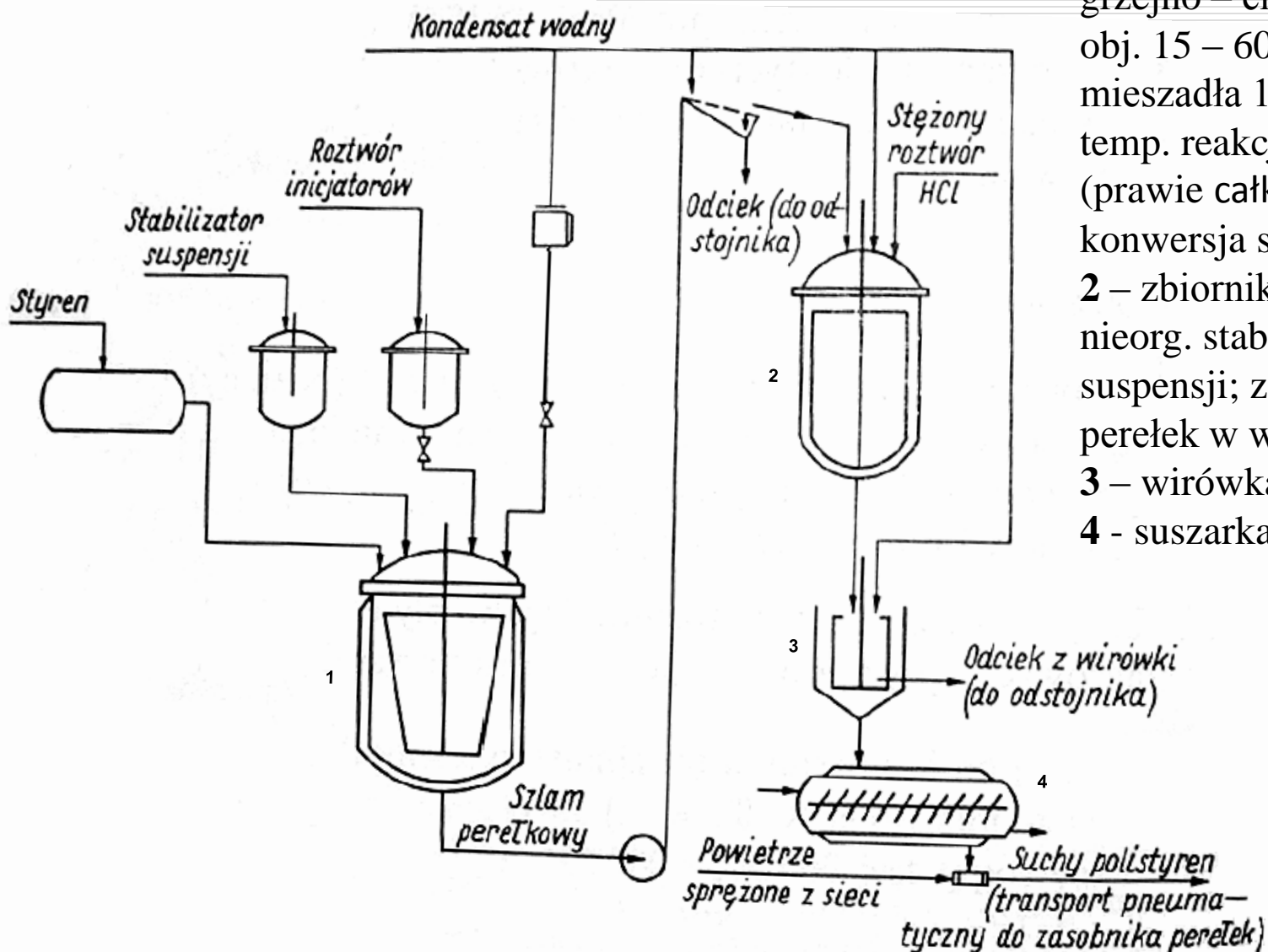
Przenoszenie ciepła i zmniejszenie lepkości są porównywalne do występujących w polimeryzacji w roztworze, konieczne jest mieszanie roztworu oraz stosowanie stabilizatorów suspensji (środków powierzchniowo-czynnych, koloidów ochronnych) w celu utrzymania monomeru w zawiesinie.

Polimeryzacja zachodzi w dużej liczbie mikrokropelek (10-500 $\mu$ m), które łatwo można oddzielić przez sączenie lub wirowanie. Odmiana polimeryzacji blokowej.

Do inicjacji stosuje się zazwyczaj inicjatory rodnikowe rozpuszczalne w monomerach.

---

# Polistyren suspensyjny



- 1 – reaktor z płaszczem grzejno – chłodzącym (o obj. 15 – 60 m<sup>3</sup>, obroty mieszadła 100 – 200/min); temp. reakcji 80 - 130°C (prawie całkowita konwersja styrenu)
- 2 – zbiornik (rozłożenie nieorg. stabilizatora suspensji; zawiesina perełek w wodzie)
- 3 – wirówka
- 4 - suszarka

# **POLIMERYZACJA SUSPENSyjNA**

---

## **(polimeryzacja perełkowa)**

**Mieszanie wpływa na: wielkość perełek, ich kształt i polidispersyjność.**

**W procesie polimeryzacji stosuje się typowe mieszadła kotwicowe, ramowe, łopatkowe i śmigłowe.**

**Mieszanie musi być bardzo intensywne, w przeciwnym razie częściowo spolimeryzowane kropelki monomeru ulegają sklejeniu (aglomeracji).**

---

# POLIMERYZACJA EMULSYJNA

---

Kropelki monomeru rozprasza się w wodzie, używając środka emulgującego, zwykle syntetycznego *emulgatora* (*surfaktantu*).

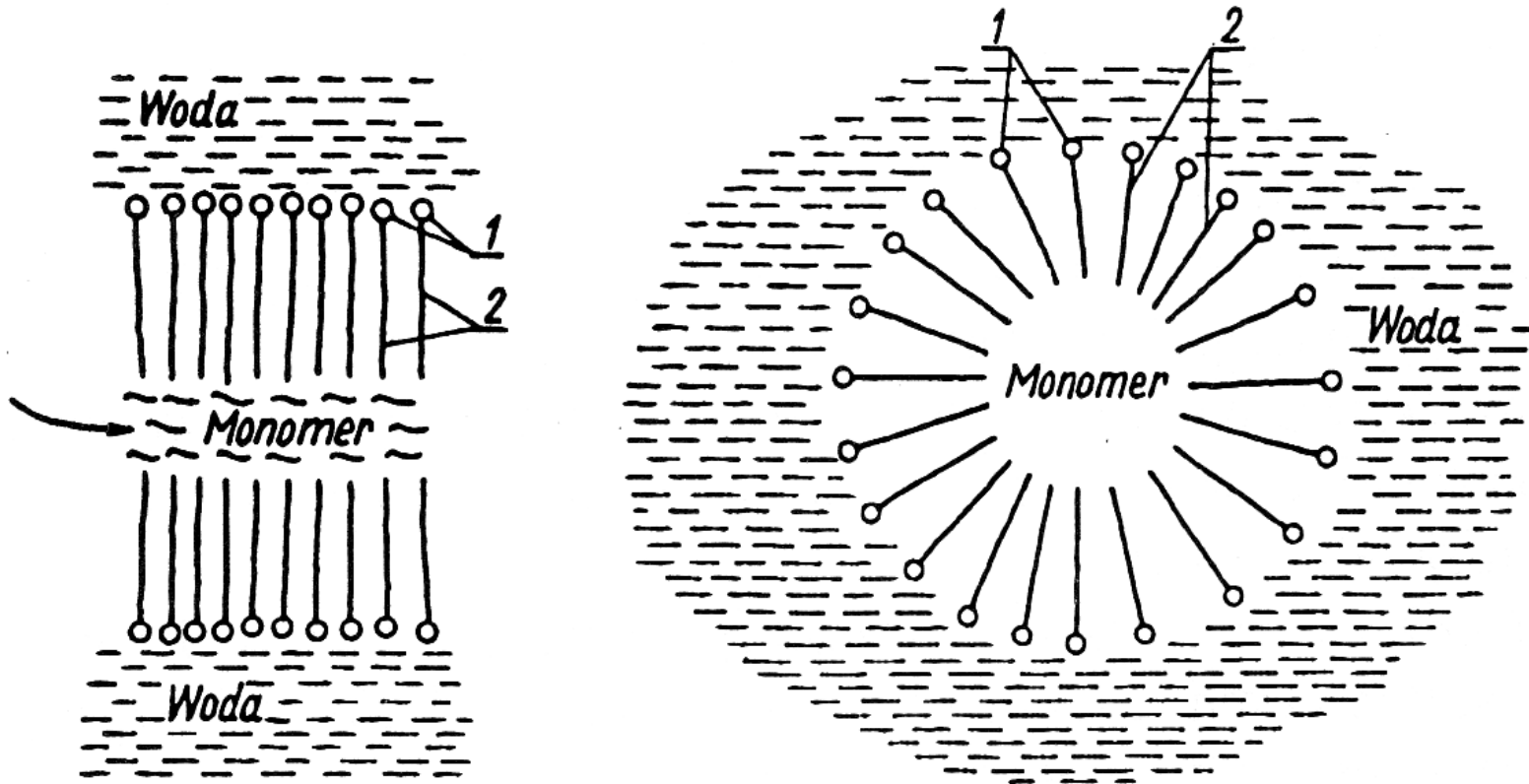
Emulgatory to związki powierzchniowo czynne, umożliwiające otrzymanie trwałej emulsji monomeru w wodzie.

Emulgatory można podzielić:

- anionowo czynne,
  - kationowo czynne,
  - niejonowe
  - stałe
-

## Emulgator tworzy drobne **micelle** o średnicy 10-100 $\mu\text{m}$

Micelle zawierają małą ilość monomeru, a pozostała jego część jest zawieszona w wodzie bez pomocy środka powierzchniowo czynnego.



Schemat przekroju miceli

1 – polarne grupy emulgatora, 2 – łańcuch hydrofobowy

Otrzymany zdyspergowany polimer nazywamy **lateksem**.

---

**Mikroemulsje** to najczęściej układy czteroskładnikowe: **monomer**, **faza rozpraszająca**, związek powierzchniowo czynny (**surfaktant**, emulgator) i **kosurfaktant**.

W zależności od stopnia hydrofilowości lub hydrofobowości użytego monomeru, fazą rozpraszającą może być woda lub odpowiedni węglowodór.

Kosurfaktantem jest najczęściej małocząsteczkowy alkohol.

Rozróżnia się trzy typy mikroemulsji:

- olej w wodzie
  - woda w oleju
  - dwuciągła o strukturze pasemkowej
-

# **POLIKONDENSACJA**

---

## **(POLIMERYZACJA KONDENSACYJNA)**

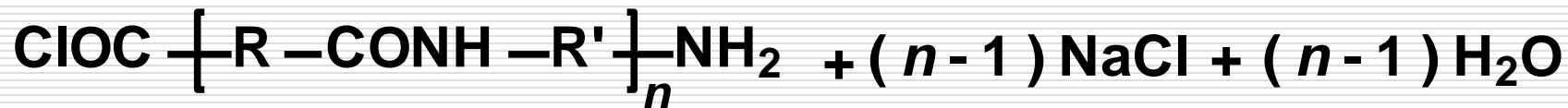
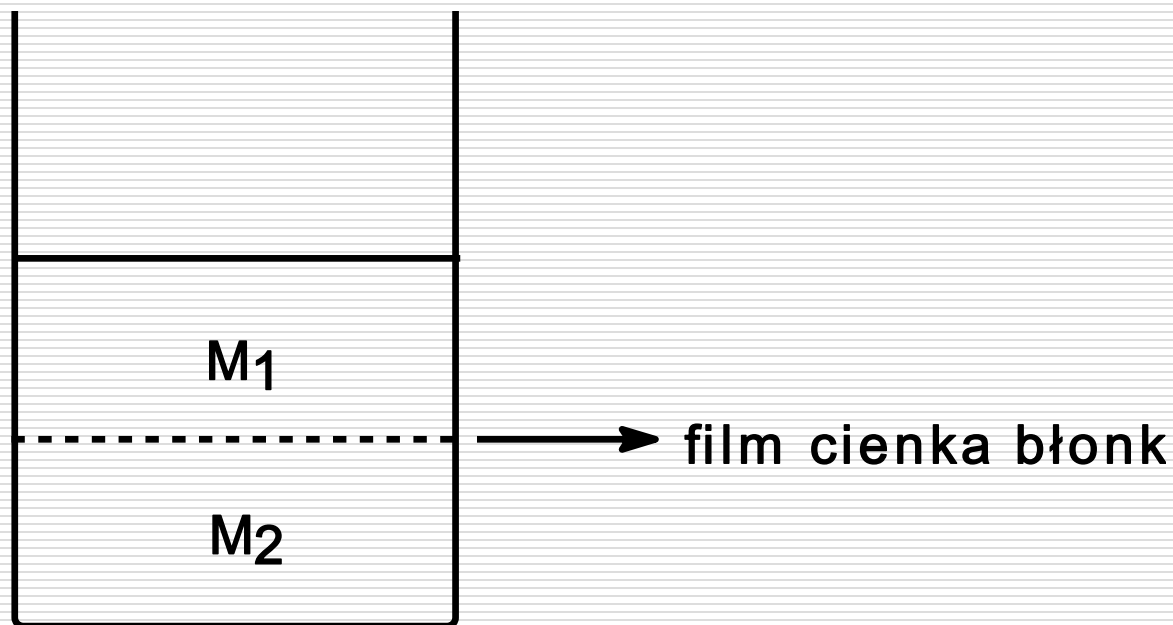
### **Metody polikondensacji:**

- metodą okresową, polegającą na otrzymaniu poszczególnych partii żywicy w zamkniętych cyklach załadunku surowców i ich polikondensacji oraz odwadniania i ewentualnie granulowania żywicy
- metodą ciągłej polikondensacji, co umożliwia otrzymanie produktu o bardziej powtarzalnych właściwościach

### **Polikondensację można prowadzić:**

- w stopie
  - w roztworze
  - na granicy faz
-

# Polikondensacja na granicy faz



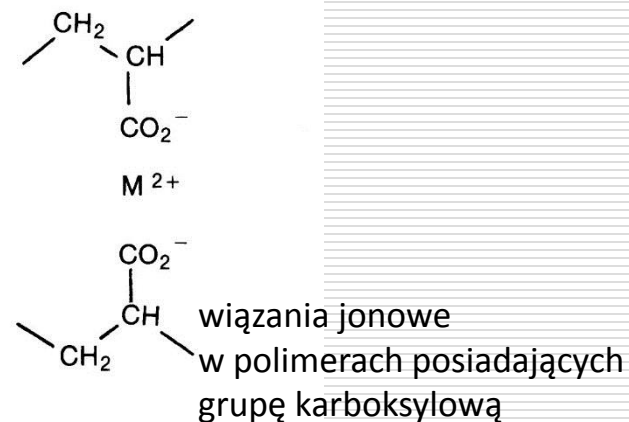
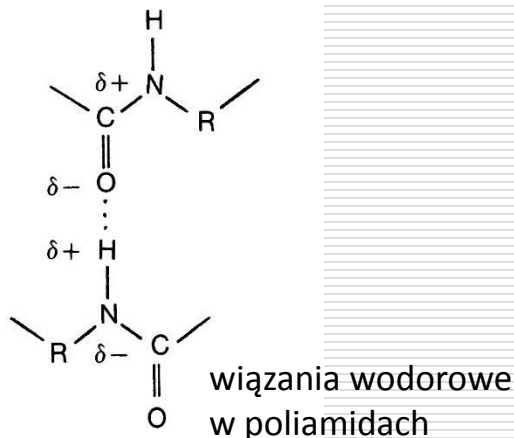
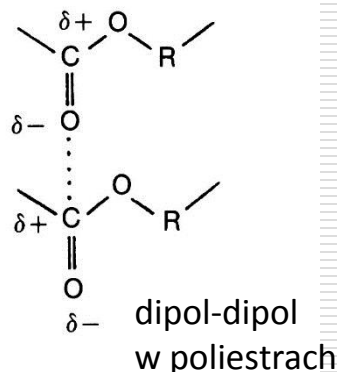
# WŁAŚCIWOŚCI POLIMERÓW

O podstawowych własnościach każdego polimeru decydują dwa czynniki:

- masa cząsteczkowa
- struktura chemiczna.

Własności mechaniczne są wynikiem przyciągania międzycząsteczkowego, zaistniałego w wyniku oddziaływania:

- dipol-dipol (wraz z wiązaniami wodorowymi),
- sił indukcyjnych,
- sił dyspersyjnych (siły Van der Waalsa-Londona).



Siły międzycząsteczkowe występujące w polimerach polarnych

# WŁAŚCIWOŚCI POLIMERÓW

---

**Kohezja**, spójność, wzajemne przyciąganie się cząsteczek danej substancji, spowodowane siłami oddziaływań międzycząsteczkowych.

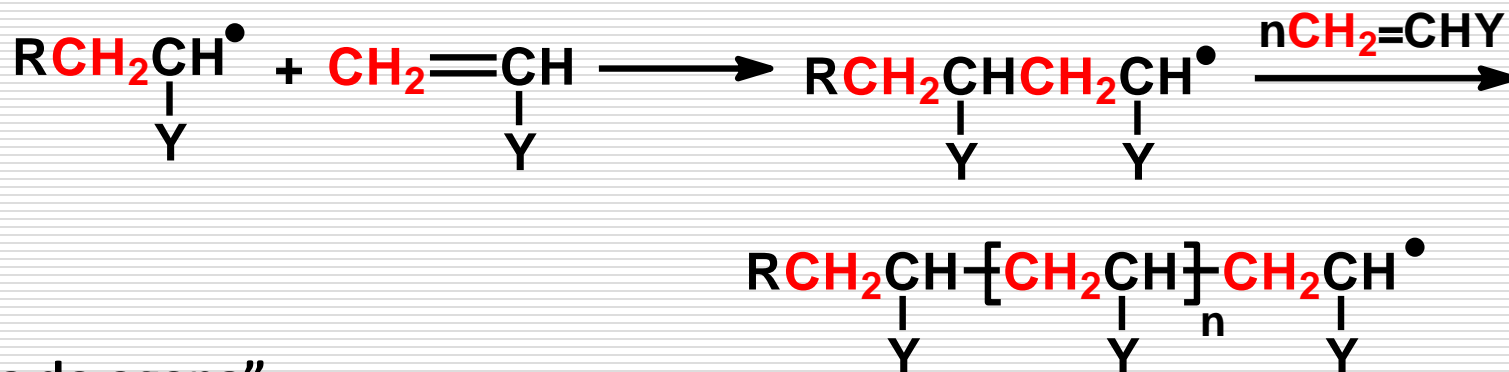
**Adhezja**, przyleganie, łączenie się powierzchni dwóch różnych (stałych lub ciekłych) ciał (faz) na skutek przyciągania międzycząsteczkowego.

Przykładem adhezji jest klejenie, spawanie itp.

Na upakowanie cząsteczek wpływają :

- stereoregularność łańcuchów polimerów,
- zdolność do tworzenia obszarów krystalicznych w masie polimeru.

**Stereoregularność:**



„głowa do ogona”

---

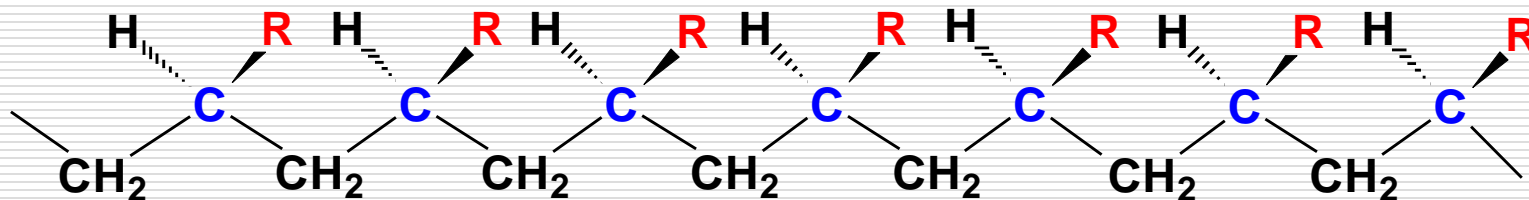
# WŁAŚCIWOŚCI POLIMERÓW

---

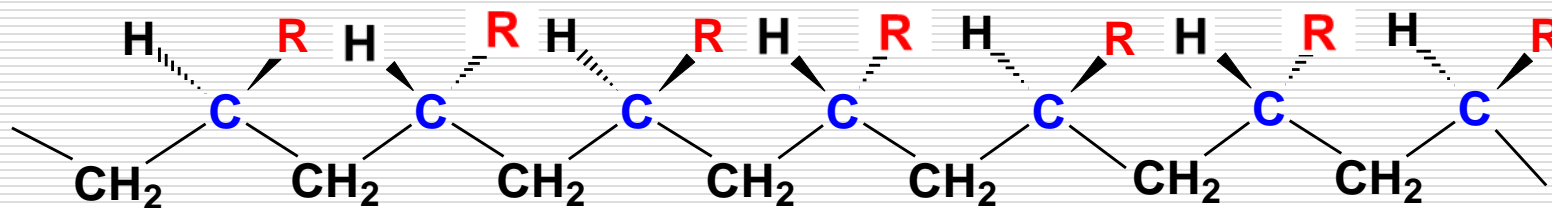
## Stereoregularność

Układy:

- izotaktyczny (każdy atom węgla ma taką samą konfigurację)



- syndiotaktyczny (co drugi atom węgla ma taką samą konfigurację)

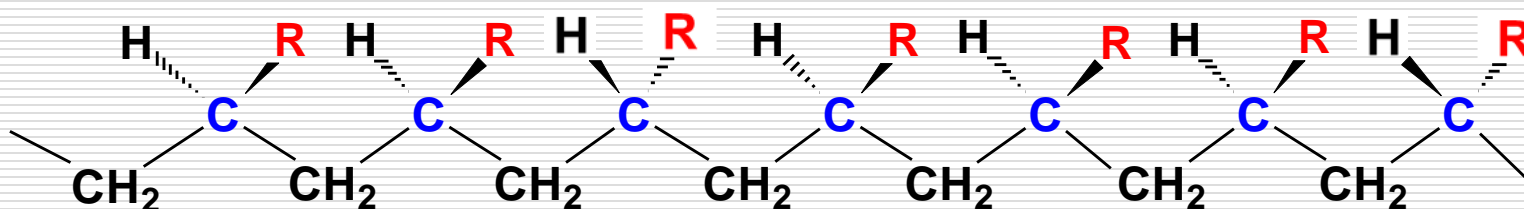


# WŁAŚCIWOŚCI POLIMERÓW

---

## Stereoregularność

- ataktyczny (polimer o całkowicie przypadkowym rozmieszczeniu podstawników (grup bocznych))



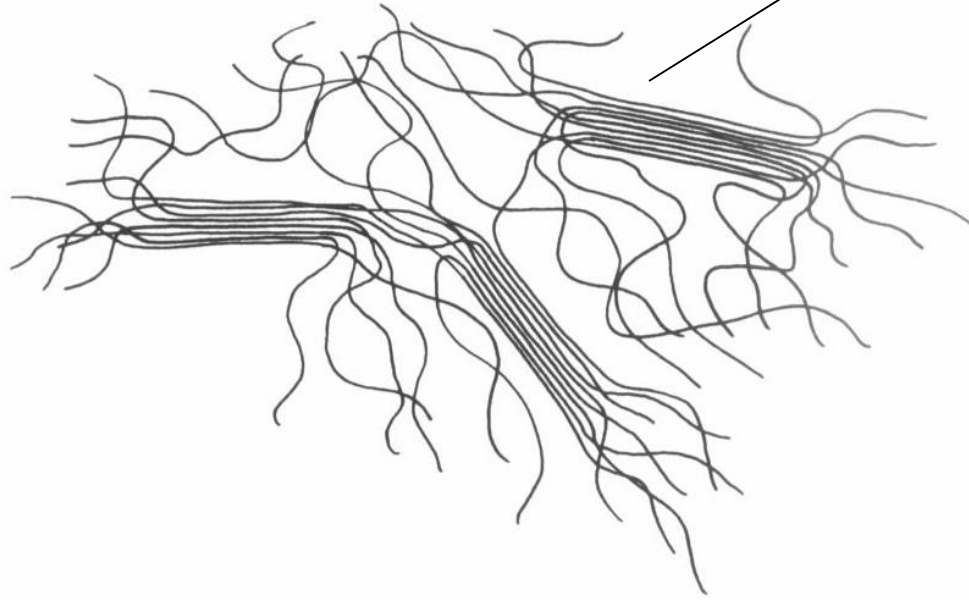
## Krystaliczność

Nie jest podobna do krystaliczności związków o małej masie cząsteczkowej i występuje w obszarach matrycy polimeru, gdzie możliwe jest uporządkowanie, upakowanie polimeru.

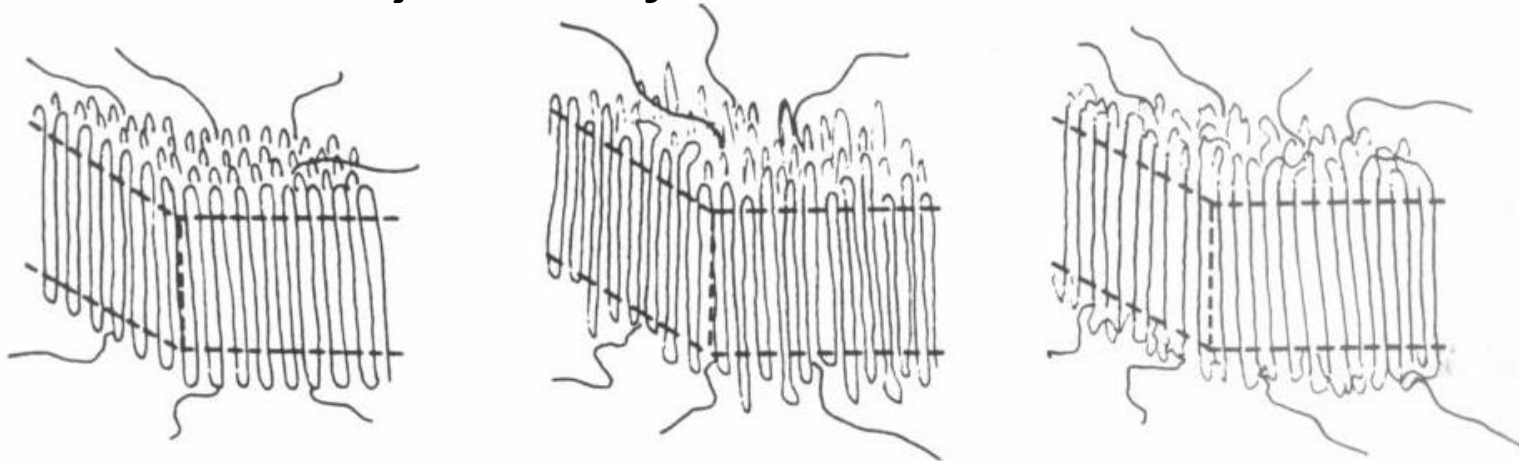
---

## ***Model miceli frędzlowej***

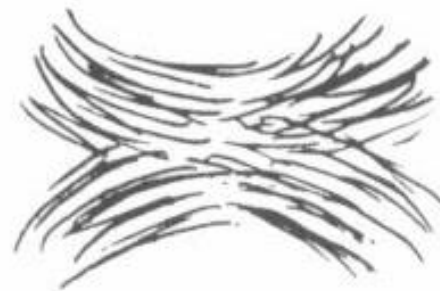
krystality



## ***Model lameli krystalicznej***



# Morfologiczne formy kryształów



(a)



(b)



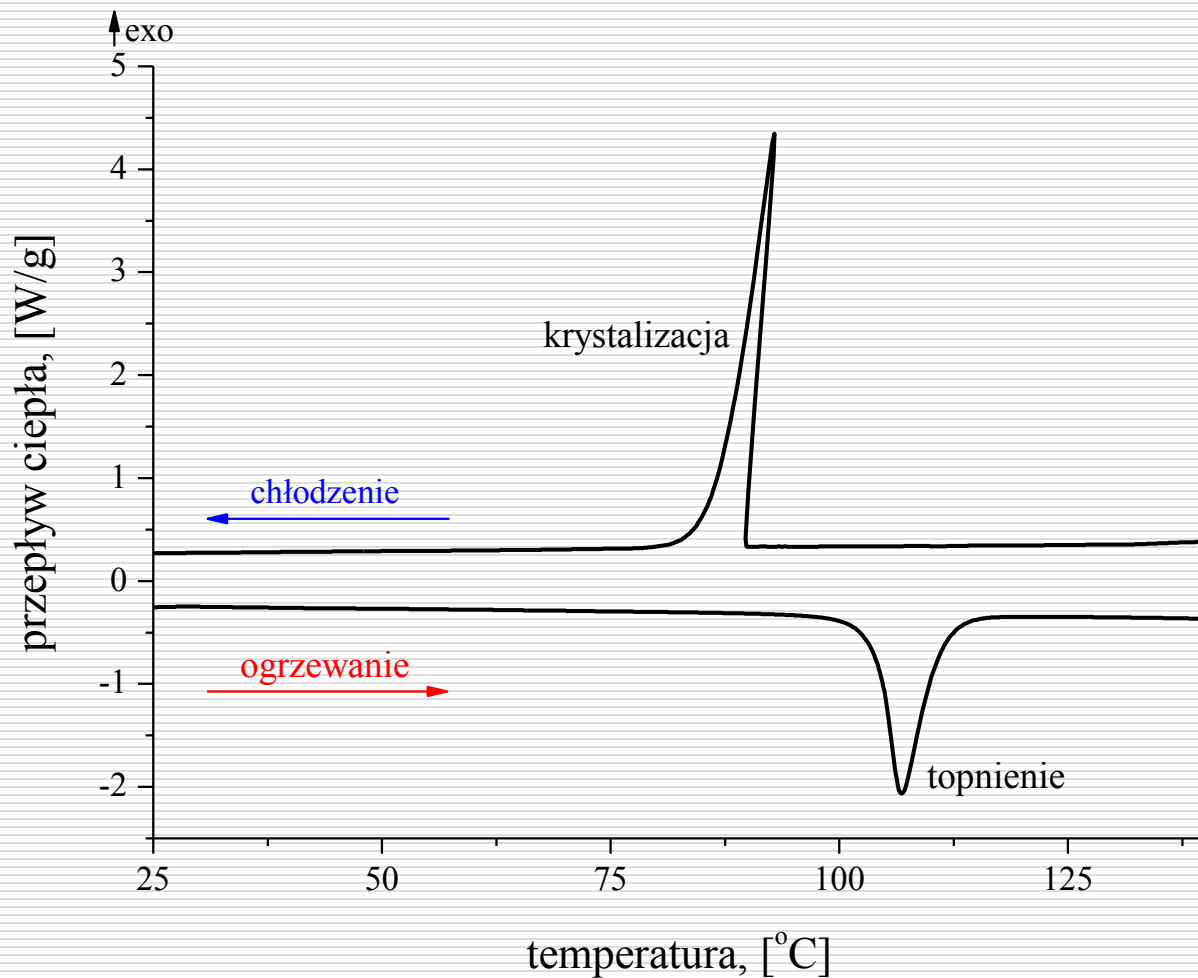
(c)

Temperatura topnienia fazy krystalicznej  $T_m$

Temperatura zeszklenia  $T_z$  ( $T_g$ )

# Temperatura topnienia fazy krystalicznej $T_m$ –

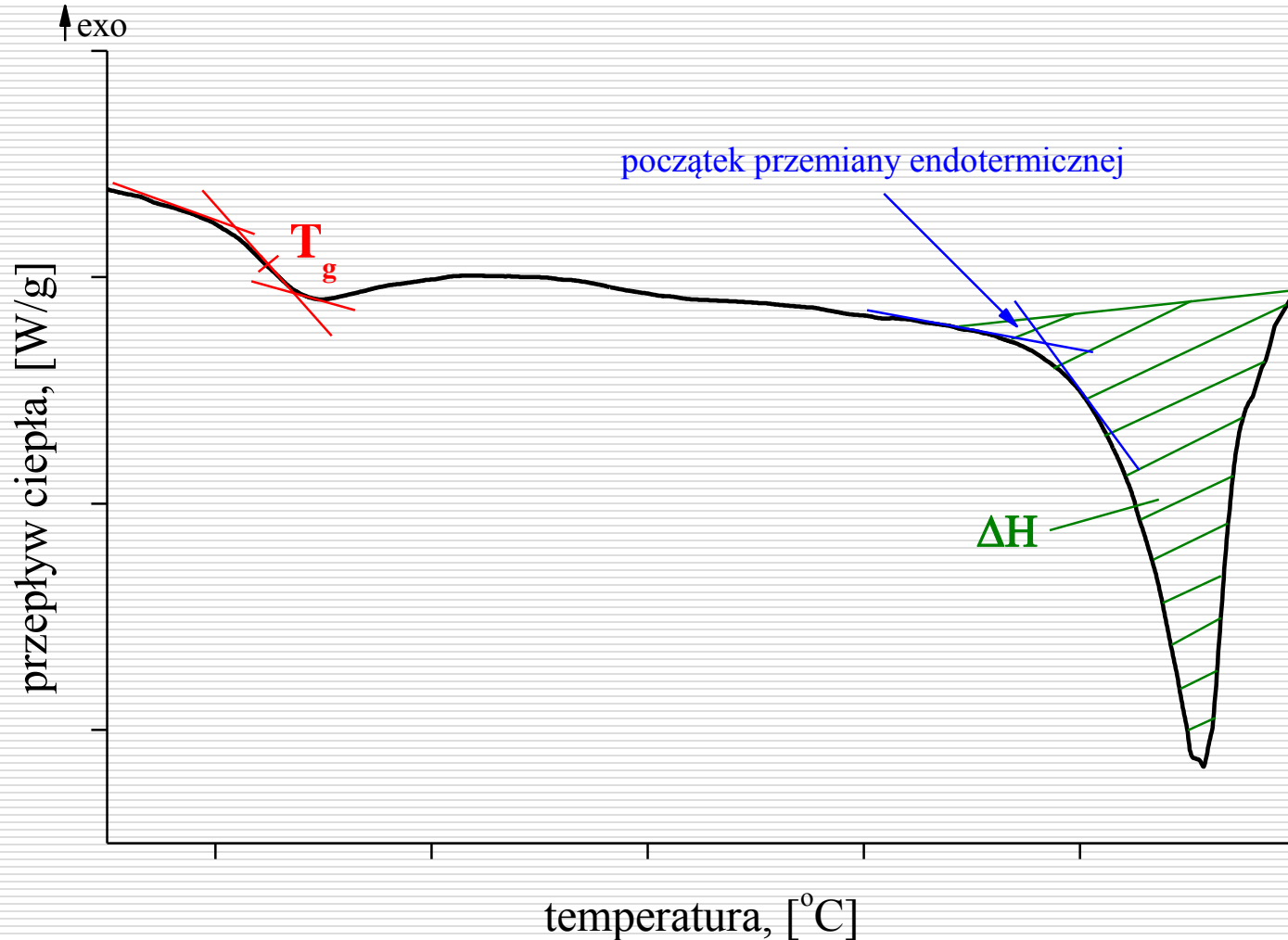
temperatura w której polimer z fazy krystalicznej przechodzi w amorficzną



Rys. Termogram DSC substancji o temp. topnienia  $\sim 105^{\circ}\text{C}$  i krystalizacji w  $\sim 92^{\circ}\text{C}$

# Temperatura zeszklenia $T_z$ ( $T_g$ ) –

temperatura przejścia ze stanu wysokoelastycznego w stan szklisty



Rys. Termogram DSC polimeru zawierającego fazę amorficzną ( $T_g$ ) i krystaliczną (endotermiczne topnienie)

# MASA CZĄSTECZKOWA POLIMERÓW

---

Do oznaczania masy cząsteczkowej związków małowcząsteczkowych stosuje się powszechnie znane techniki:

- spektroskopia mas
- kriometria (obniżanie temperatury krzepnięcia)
- ebulliometria (podwyższenie temperatury wrzenia)
- miareczkowanie, gdy występują odpowiednie grupy funkcyjne
- NMR i inne

## średnia masa cząsteczkowa

$\overline{M}_n$  - liczbowo średnia masa cząsteczkowa

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

$N_i$  jest liczbą cząstek o masie  $M_i$ .

---

# MASA CZĄSTECZKOWA POLIMERÓW

---

$\overline{M}_w$  - wagowo średnia masa cząsteczkowa

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

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

*stopień polidispersyjności*

$$I_p = D = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

---

# 1. Podział ze względu na pochodzenie

---

- a) polimery naturalne
- b) polimery syntetyczne

# 2. Podział ze względu na zachowanie podczas ogrzewania:

- a) polimery termoplastyczne
- b) polimery termoutwardzalne

**Tworzywa termoplastyczne** (termoplasty) - tworzywa sztuczne o zdolności do wielokrotnego przechodzenia w podwyższonej temp. w stan plastyczny. Po oziębieniu zachowują kształt nadany im podczas ogrzewania.

**Tworzywa termoutwardzalne** - tworzywa sztuczne, należące do duroplastów, które pod wpływem ogrzewania tracą plastyczność i ulegają utwardzeniu.

**Duroplasty** (tworzywa utwardzalne) - które podczas utwardzania ulegają nieodwracalnemu procesowi sieciowania (sieciowanie polimerów). Duroplasty ogrzewane nie przechodzą powtórnie w stan plast. (nie miękają).

**Tworzywa chemoutwardzalne** - tworzywa sztuczne, należące do duroplastów, które pod wpływem czynników chemicznych tracą plastyczność i ulegają utwardzeniu.

---

---

### **3. Podział w zależności od kinetyki i mechanizmu reakcji otrzymywania:**

- a) polimery addycyjne**
- b) polimery kondensacyjne**
- c) polimery modyfikowane chemicznie**

### **4. Podział ze względu na właściwości użytkowe i zastosowanie:**

- a) tworzywa konstrukcyjne**
  - b) tworzywa adhezyjne**
  - c) tworzywo powłokotwórcze**
  - d) tworzywo włóknotwórcze**
-

## 5. Podział ze względu na wartość modułu sprężystości:

---

a) **plastomery**

b) **elastomery**

**Plastomery** - tworzywa sztuczne, które pod niewielkim obciążeniem ulegają odwracalnym odkształceniom, pod wyższym - mechanicznym zniszczeniu, ich wydłużenie w temp. pokojowej nie przekracza 100% (w odróżnieniu od elastomerów). Wśród plastomerów rozróżnia się termoplasty (tworzywa termoplast.) i duroplasty (tworzywa termo- i chemoutwardzalne).

**Elastomery** - to polimerowe tworzywa sztuczne lub naturalne, które cechuje zdolność do odwracalnej deformacji pod wpływem działania sił mechanicznych, z zachowaniem ciągłości jego struktury.

## 6. Podział ze względu na właściwości mechaniczne:

a) **tworzywa polimerowe ogólnego przeznaczenia (*commodity plastic*)**

b) **tworzywa inżynierskie (*engineering plastics*)**

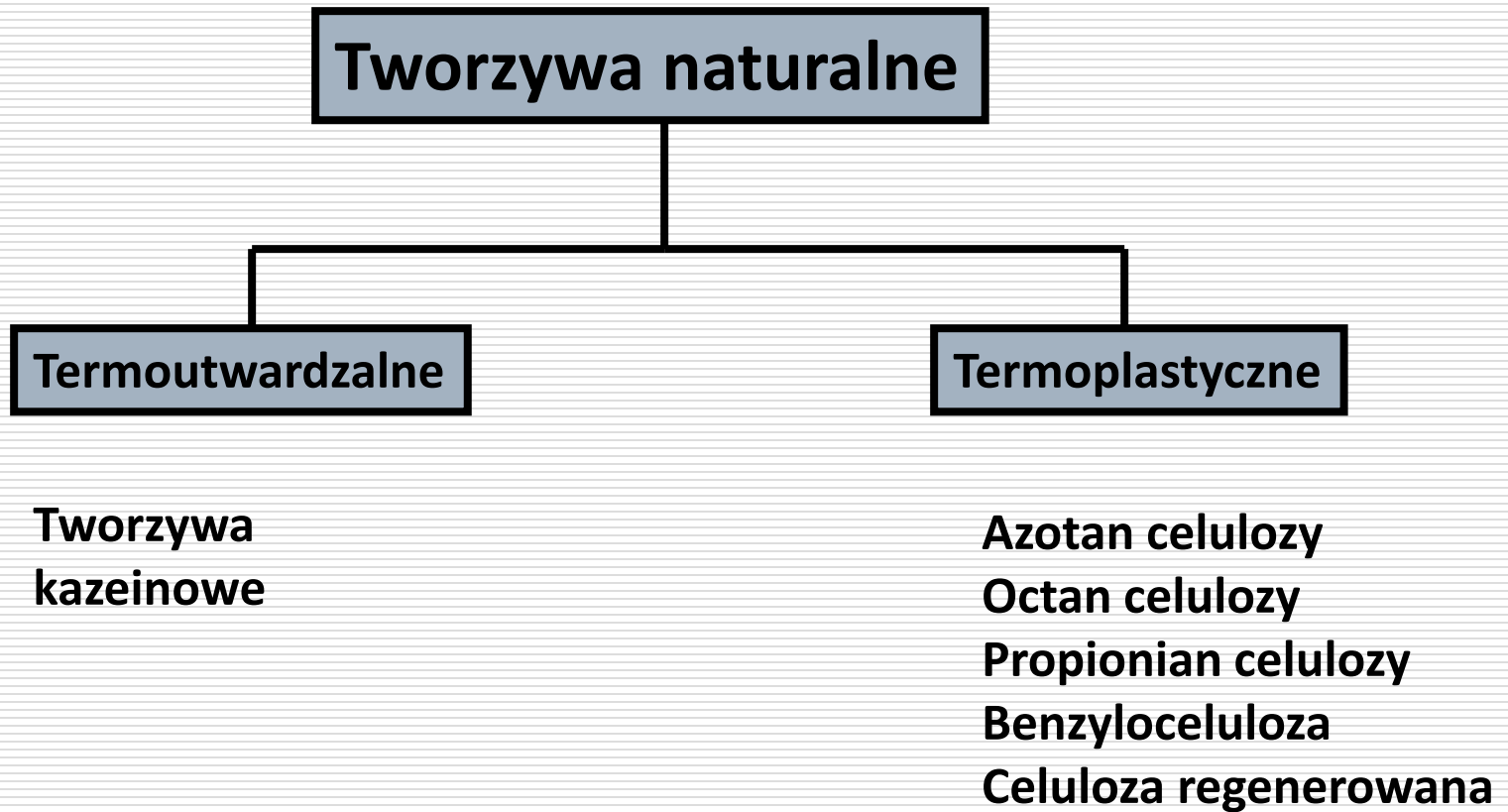
c) **tworzywa specjalne (*highly performance plastics*)**

d) **tworzywa funkcjonalne (*functional plastics*)**

---

---

# Klasyfikacja tworzyw polimerowych ze względu na mechanizm reakcji ich otrzymywania i struktury:



# Syntetyczne tworzywa polimerowe

## Polikondensaty

### Termoutwardzalne

Żywice:

- fenolowe
- mocznikowe
- melaminowe

Nienasycone poliestry

Żywice alkidowe

Silikony

Poliamidy

Polibismalemidy

Polieteroimidy

Poliestroimidy

Polibenzimidazole

### Termoplastyczne

Poliamidy

Poliwęglany

Poliestry liniowe

Polioksyfenylen

Poliakryloetery

Poli(siarczek fenylenu)

Polisulfon

Polieteroketon

## Polimery addycyjne

### Termoutwardzalne

### Termoplastyczne

Polietylen

Polipropylen

Poli(1-buten)

Poliizobutylen

Poli(4-metylo-1-penten)

Jonomery

Poli(chlorek winylu)

Polistyren

Poli(metakrylan metylu)

Poliakrylonitryl

Polimery styrenowe

Poli(octan winylu)

Poliacetale

Polimery fluorowe

Poli(alkohol winylowy)

Poli(*p*-ksylileny)

## Poliaddukty

### Termoutwardzalne

Żywice epoksydowe

Usieciowane poliuretany

### Termoplastyczne

Poliuretany

Chlorowane polieteru

# POLIOLEFINY

---

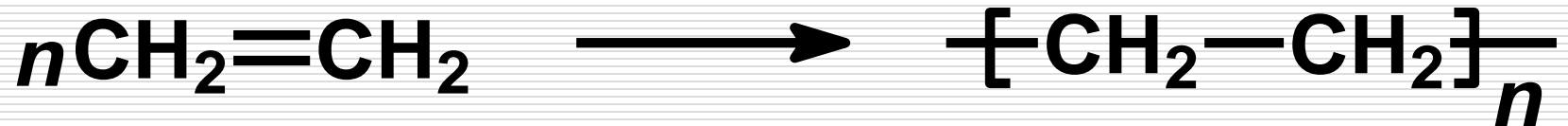
- poliolefiny przy niskim koszcie wytwarzania wykazują szereg właściwości użytkowych
- są akceptowane z punktu widzenia ochrony środowiska naturalnego

Głównymi przedstawicielami są :

**polietylen**, **polipropylen** i **poliizobutylen**, a także ich kopolimery i mieszaniny (blendy) polimerowe.

Spośród poliolefin znaczenie praktyczne mają również **poli(1-buten)** i **poli(4-metylo-1-penten)**.

POLIETYLEN (PE)



# Sposoby wytwarzania polietylenu w przemyśle:

---

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

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

# POLIETYLEN (PE)

---

Podstawowym surowcem do produkcji polimeru jest etylen uzyskiwany z przeróbki ropy naftowej w procesie pirolizy prowadzonej w temp. 800°C w piecach rurowych.

Wyróżnić możemy następujące typy polietylenów:

**PE - LD** - polietylen o małej gęstości

**PE - HD** - polietylen o dużej gęstości

**PE - LLD** - polietylen liniowy o małej gęstości

**PE - ULD** - polietylen o ultra małej gęstości

**PE - UHMW** - polietylen o bardzo dużej masie cząsteczkowej  
(PE-U)

---

# **POLIETYLEN (PE) właściwości**

---

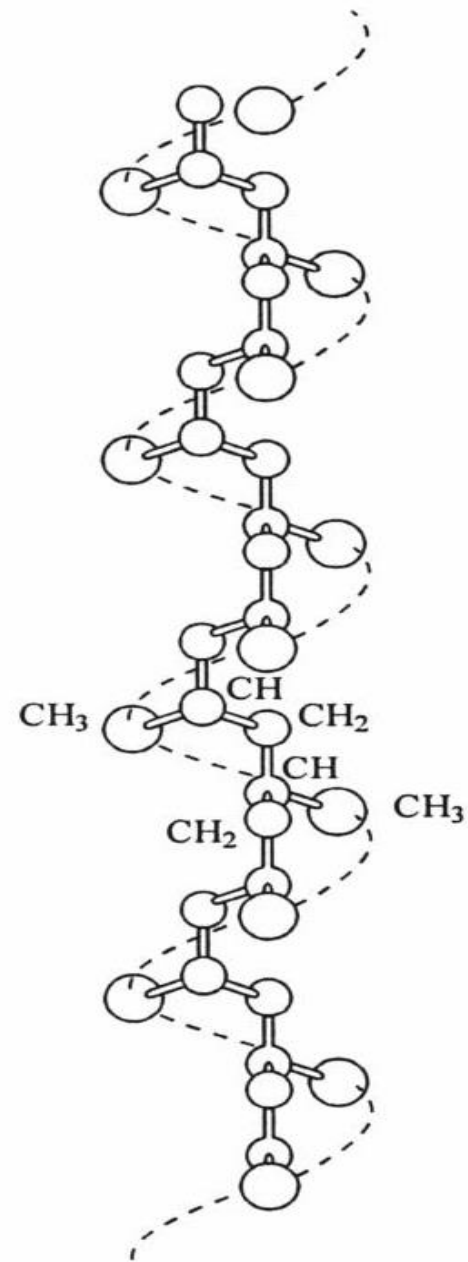
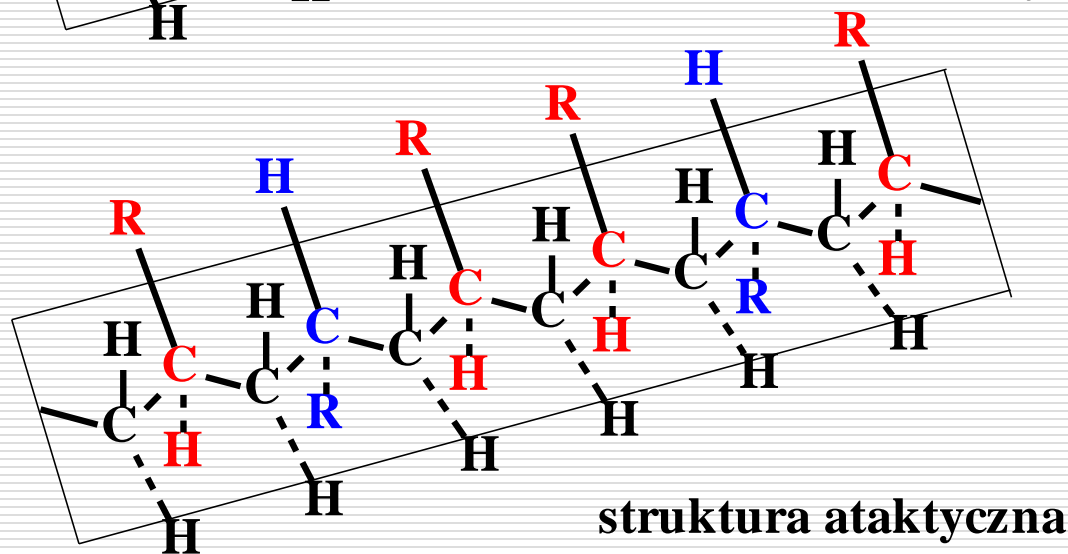
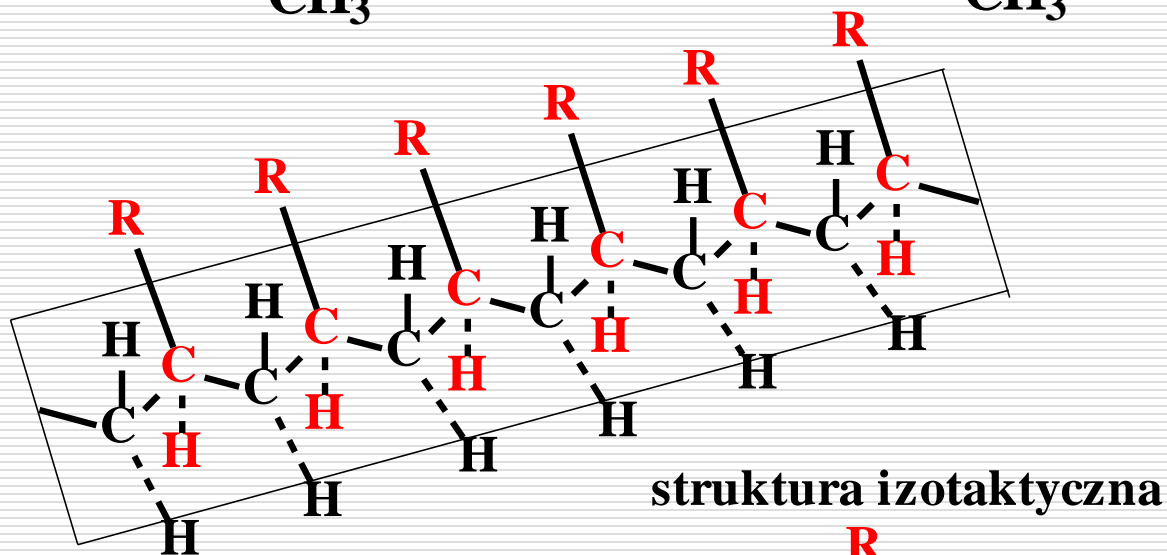
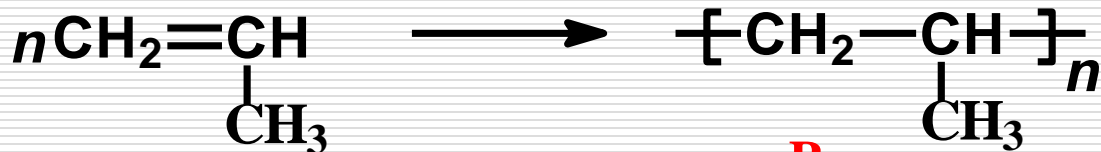
- w temp. pok. nierozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych
- odporny na stężone kwasy, zasady i roztwory soli z wyjątkiem silnych utleniaczy i kwasu azotowego
- słabo przepuszczalny dla cieczy polarnych i oparów
- LDPE bardziej odporny na starzenie od HDPE
- jest stosunkowo miękkim tworzywem, uginającym się pod dotykiem paznokcia, mający wygląd podobny do twardej parafiny,
- nie tonie w wodzie,
- w płomieniu palnika topi się i pali, po zgaszeniu wyczuwa się charakterystyczny zapach parafiny,
- rozpuszcza się na gorąco w tetrachlorku węgla, a po ochłodzeniu wypada z powrotem z roztworu w postaci proszku lub galaretowatej masy

Rozgałęzienie powoduje, że PE gorzej krystalizuje

Zwiększenie ilości rozgałęzień powoduje:

- spadek gęstości
  - spadek temperatury topnienia
  - spadek twardości powierzchni
  - spadek wartości modułu Younga
  - wzrost przepuszczalności gazów i oparów
-

# POLIPROPYLEN



Helikalna struktura przestrzenna polipropylenu

# Porównanie właściwości polipropylenu w stosunku do polietylenu

---

- polipropylen ma mniejszą gęstość (0,90g/cm<sup>3</sup>),
  - jego temperatura mięknięcia jest wyższa i dlatego może być stosowany w zakresie wyższej temperatury,
  - nie ulega korozji naprężeniowej,
  - łatwiej ulega utlenianiu, co wynika z obecności w cząsteczce dość łatwo rozszczepialnego trzeciorzędowego wiązania C-H,
  - wielokrotne zginanie nie osłabia go,
    - jest bardziej twardy od polietylenu
    - pływa po powierzchni wody,
    - próbka włożona do płomienia topi się, a po zgaszeniu wyczuwa się zapach podobny do parafiny, lecz są wyczuwalne domieszki aromatyczne,
    - polipropylen w odróżnieniu od polietylenu nie rozpuszcza się w tetrachlorku węgla; rozpuszcza się natomiast w chlorobenzenie na gorąco.
-

# ZASTOSOWANIE

---

opakowania, zbiorniki, pojemniki, folie opakowaniowe

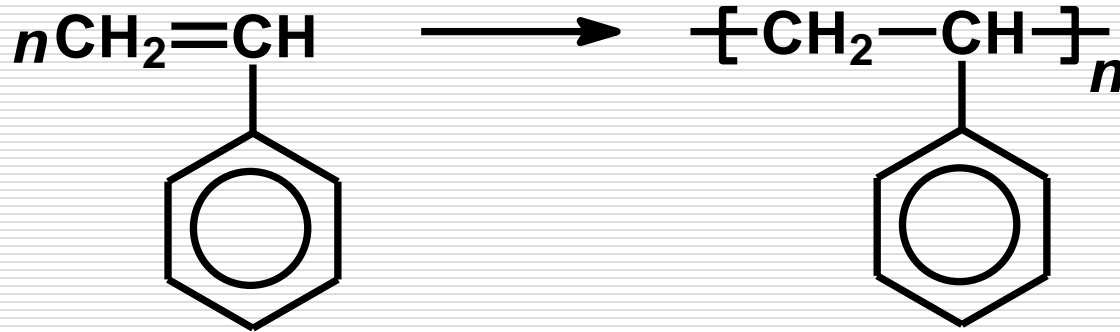
kształtki konstrukcyjne,  
izolacja drutów i kabli  
elektrycznych,  
liny, kordy,  
taśmy i włókna

KOPOLIMERY: osłony zderzaków  
samochodowych, węże, opony,  
pieczęcie i izolacje drutów oraz  
kable i zabawki

---

# POLISTYRENY (PS)

---



Monomeryczny **styren** jest pochodną benzenu, **winylobenzenem**. Jest to bezbarwna, ruchliwa ciecz, łatwo polimeryzująca.

Polimer zawiera prosty układ jednostek monomeru głowa-ogon i jest amorficzny, ponieważ położenie pierścienia benzenowego jest zmienne, co utrudnia krystalizację.

---

# POLISTYRENY (PS)

---

## Ogólne właściwości tworzywa:

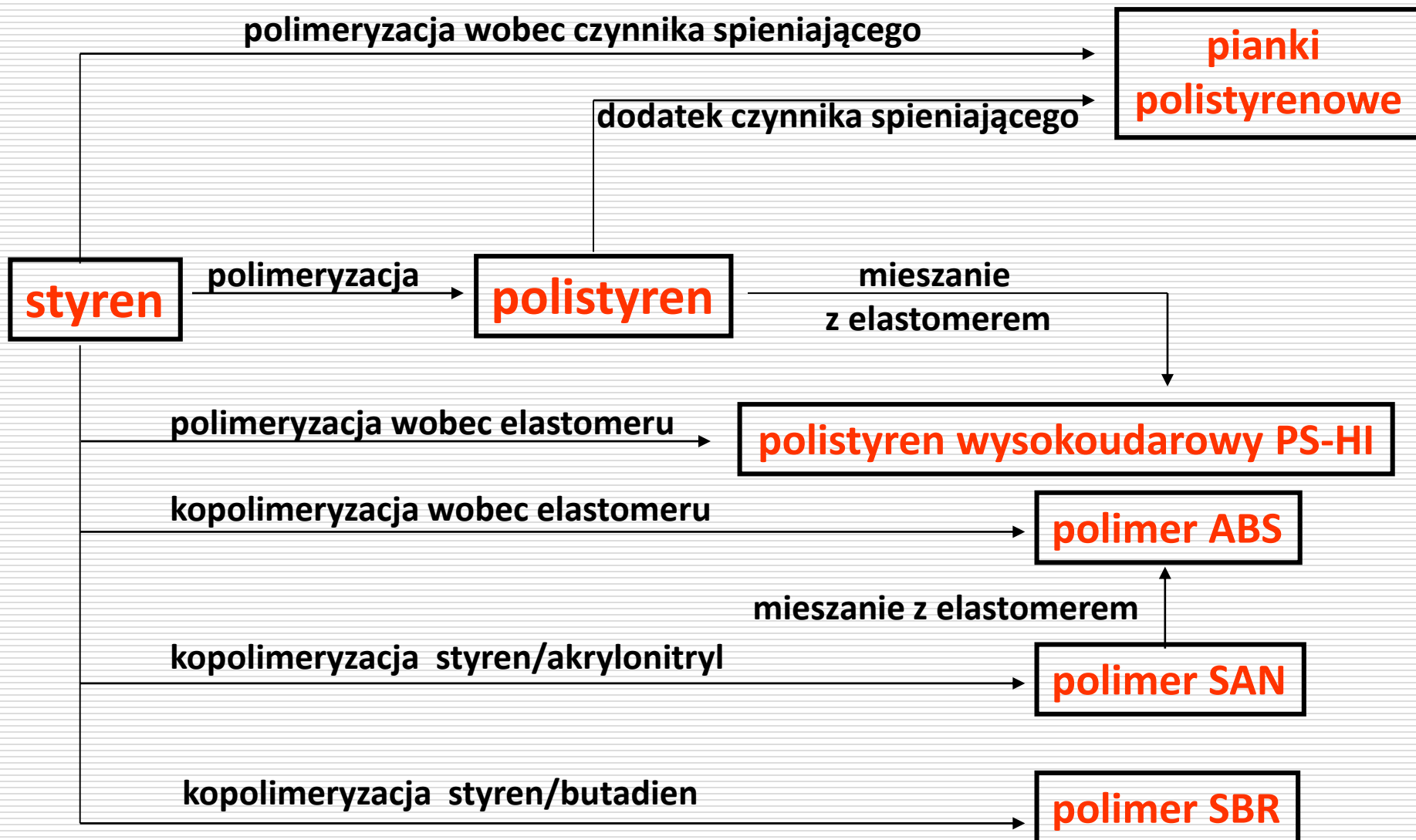
- budowa liniowa i duży ciężar cząsteczkowy
  - najłżejsze z termoplastów (gęstość 1,03 - 1,06 g/cm<sup>3</sup>)
  - kruche i mało elastyczne
  - przezroczyste (przepuszcza 90% światła widzialnego, ale dzięki licznym możliwościom barwienia, gotowe wyroby z polistyrenu nie są najczęściej przezroczyste)
  - doskonałe właściwości dielektryczne
  - dobra odporność chemiczna
  - niska chłonność wody
  - bardzo mała przewodność cieplna
  - rozszerzalność ośmiokrotnie większa niż stali
  - mała uderzalność
-

# POLISTYRENY (PS)

---

- interesujące właściwości optyczne (współczynnik załamania światła  $n_D$  (20°C) = 1,5916 - 1,5927, krytyczny kąt padania światła - 38°55")
  - palne
  - rozpuszcza się w benzenie, toluenie, styrenie, tetrawodorofuranie, dioksanie, cykloheksanie, dwusiarczku węgla i trichloroetylenie
  - nie rozpuszcza się węglowodorach alifatycznych, niższych alkoholach, eterze, fenolu, kwasie octowym i w wodzie
  - odporne na działanie kwasów (z wyjątkiem azotowego), zasad, węglowodorów nasyconych, alkoholi, olejów mineralnych i roślinnych
  - w stosunku do polietylenu i polipropylenu ma niższą temperaturę mięknięcia ( $T_m$  = 80 - 120°C) i mniejszą lepkość stopu, dzięki czemu łatwiej jest z niego otrzymywać w procesie formowania wtryskowego niewielkie przedmioty o złożonych kształtach
  - depolimeryzuje dopiero przy 300°C
-

# Ważniejsze modyfikacje polistyrenu



# ZASTOSOWANIE

---

w przemyśle opakowań

elementy konstrukcyjne,  
panele i obudowy urządzeń  
elektrycznych

zabawki

artykuły gospodarstwa domowego

izolacja kabli

---

# POLISTYREN EKSPANDOWANY

---

- lekki (gęstość od 0,015 - 0,04 g/cm<sup>3</sup>, co w praktyce oznacza mały ciężar)
  - mały współczynnik przewodnictwa cieplnego (ok.1000J/mkh)
  - materiał termoizolacyjny (do temperatury + 80°C)
  - odporny na wilgoć (tworzywo silnie hydrofobowe)
  - bardzo odporne biologicznie (nie gnije, odporne na działanie grzybów i bakterii)
  - odporny na kwasy i zasady (oprócz HNO<sub>3</sub>)
  - żywotność (odporność na starzenie się)
  - nieszkodliwość dla zdrowia potwierdzona dopuszczeniem do kontaktów z produktami spożywczymi
  - łatwość obróbki (nie pyli, nie powoduje uczuleń, nie wymaga stosowania środków ochrony osobistej)
  - ekologiczność (małe zużycie energii pierwotnej do wyprodukowania styropianu, znaczące obniżenie emisji szkodliwych substancji z budynków ocieplonych tym materiałem, wielorakie możliwości recyklingu)
  - doskonały stosunek ceny do użyteczności.
-

# Pianki polistyrenowe -ZASTOSOWANIE



**materiały wykończenia wnętrz**



**materiały termoizolacyjne**



**specjalistyczne płyty termo i hydroizolacyjne oraz akustyczno-termiczne**



**kaski rowerowe**



**deski do pływania**



**rdzenie tracone**



**foteliki samochodowe**



**opakowania styropianowe**

# POLIMERY CHLOROWINYLOWE

---

Głównymi przedstawicielami tej grupy polimerów są :

- poli(chlorek winylu) i jego kopolimery
- poli(chlorek winylidenu)
- chlorowany poli(chlorek winylu)



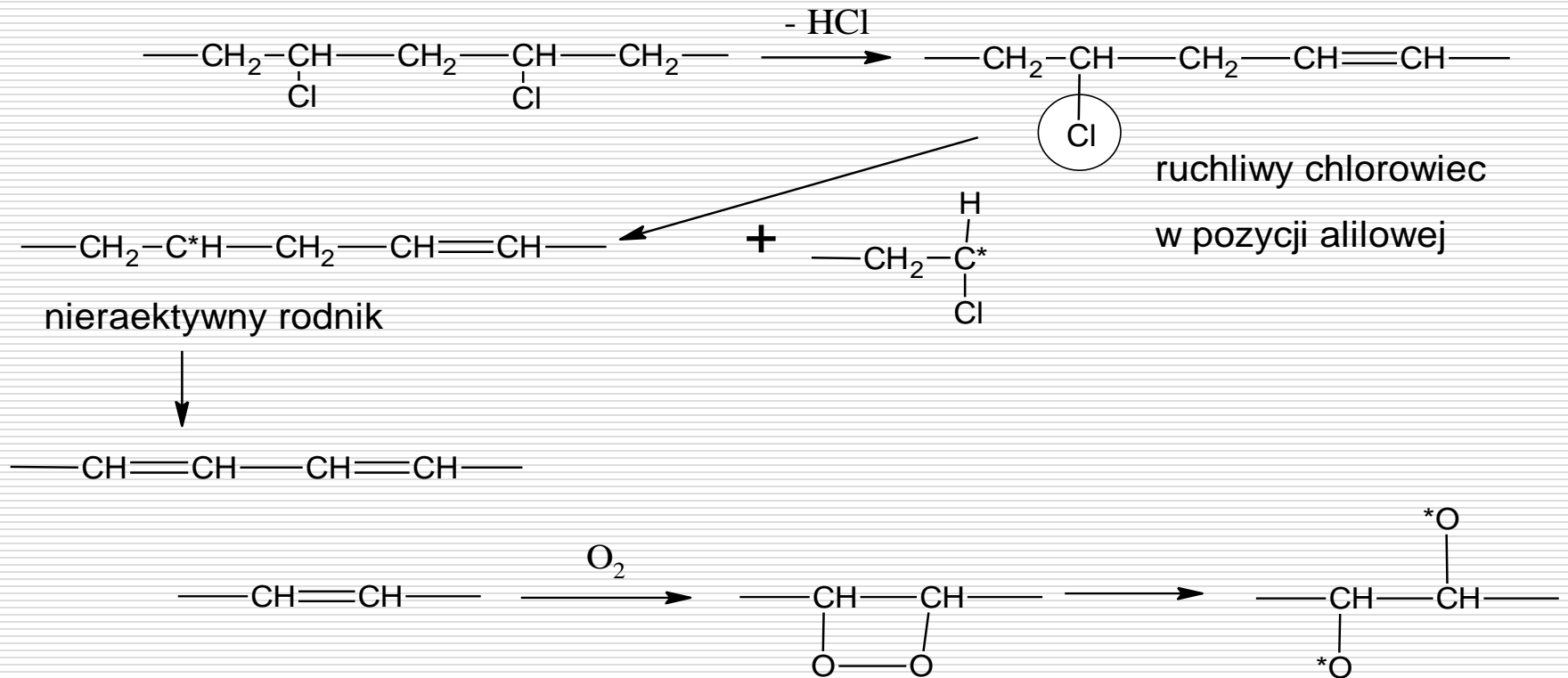
W nazewnictwie międzynarodowym używa się wyłącznie skrótu PVC - od poly(vinyl chloride). W języku polskim poprawny jest skrót PCW - od polskiego poli(chlorek winylu) lub ewentualnie zapożyczenie.

PVC jest tworzywem bezbarwnym i sztywnym oraz mało odpornym na działanie podwyższonej temperatury i światła

---

# POLI(CHŁOREK WINYLU) PVC

Homopolimer zawiera 56,7% chloru



Pod wpływem światła i temp. polimer żółknie, w czasie brązowieje, końcu czernieje. Tworzywo staje się coraz bardziej kruche. Następuje odchorowanie polimeru, tj. eliminacja HCl z łańcucha głównego (reakcja autokatalityczna, zachodzi tak długo, aż w makrocząsteczce pozostaną jedynie śladowe ilości chloru).

# POLI(CHŁOREK WINYLU) PVC - właściwości

---

- biały proszek
- gęstość 1,35 – 1,46 g/cm<sup>3</sup>
- budowa liniowa około 8 – 11, rozgałęzień na 1000 atomów węgla
- mały udział fazy krystalicznej ok. 10%.
- T<sub>g</sub> = 78 - 80 °C T<sub>m</sub> = 145 - 170 °C
- ciężar cząsteczkowy od 30 do 150 tysięcy

Zakres stosowalności tworzywa obejmuje temperatury 20-70°C, natomiast przetwórstwo (dostępne wszystkie z technologii przetwórstwa tworzyw: wytłaczanie, wtryskiwanie, termoformowanie) prowadzi się w temperaturze 170°C. Jest to temperatura bardzo bliska temperaturze rozkładu tworzywa, podczas którego dochodzi do wydzielania się **chlorowodoru**.

Aby zapobiec degradacji tworzywa w czasie przetwórstwa dodaje się do polimeru różnego rodzaju **stabilizatory** (np. związki cynoorganiczne oraz sole wyższych kwasów tłuszczowych) i **plastyfikatory** (np. estry kwasu ftalowego, fosforowego lub kwasów tłuszczowych), które podwyższają temperaturę rozkładu tworzywa i nie dopuszczają tym samym do wydzielania **chloru**.

---

# ZASTOSOWANIE

---

## Twardy PVC - winidur

rury na wodę zimną i kanalizacyjne

kształtki

pojemniki

profile okienne

dachówki

## Miękki PVC

izolacje kabli

syntetyczna skóra,

folie ogrodnicze i opakowaniowe

wykładziny podłogowe,

wykładziny wnętrza samochodów

tapety

wyroby stosowane w medycynie:  
worki na krew i płyny infuzyjne, dreny,  
cewniki, wzierniki,  
rurki do hemodializy, urządzenia do  
transfuzji krwi i inne

---

# POLIMERY CHLOROWINYLOWE

---

**Homopolimery** chlorku winylu otrzymuje się poprzez polimeryzację emulsyjną, suspensyjną lub w masie.

**Kopolimery** otrzymuje się w procesie emulsyjnym lub suspensyjnym oraz poprzez szczepienie VC na innych poli- lub kopolimerach.

## **Kopolimery chlorku winylu:**

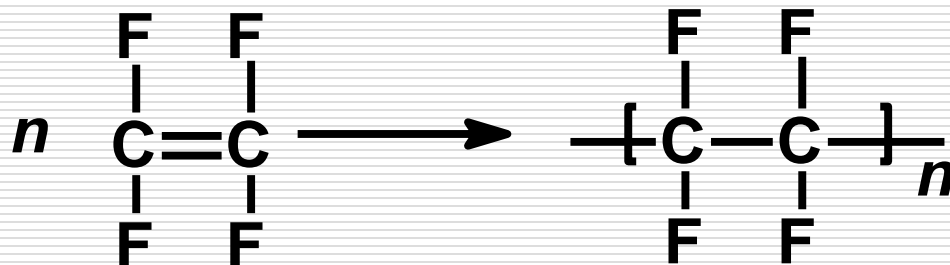
- kopolimer chlorek winylu/octan winylu(VC/VAC)
  - kopolimer chlorek winylu/chlorek winylidenu (VC/VDC)
  - kopolimer chlorek winylu/olefina np. chlorek winylu/etylen lub propylen (VC/E lub VC/P).
-

# POLIMERY FLUOROWE

---

Głównymi przedstawicielami tej grupy polimerów są :  
polifluoroetylen  
polichlorotrifluoroetylen  
poli(flourek winylidenu)  
ich kopolimery, a także mieszaniny (blendy polimerowe)

## POLIFLUOROETYLEN (PTFE, Teflon)



# POLIFLUOROETYLEN (PTFE, Teflon) - właściwości

---

- **odporny chemicznie** ( za wyjątkiem stopionych metali alkalicznych,  $\text{ClF}_3$  i  $\text{F}_2$  w podwyższonych temperaturach),
  - **mało odporny na działanie promieniowania jonizującego** ( pękają wiązania C-C, polimer staje się kruchy, powstaje min.  $\text{CF}_4$  )
  - **nie rozpuszcza się i nie pęcznieje w żadnym ze znanych rozpuszczalników organicznych** i zmiękczaczy, rozpuszcza się w temp.  $300^\circ\text{C}$  w związkach fluoroorganicznych
  - **w temp. rozkładu termicznego nie przechodzi w stan ciekły**  $\Rightarrow$  problem z przetwórstwem zwykłymi metodami. Przetwarza się go metodami tabletkowymi i spiekania przygotowanych kształtek lub przez wytłaczanie, (skurcz przy spiekaniu do 25%). Włókna formuje się z mieszaniny: granulki polimeru oraz oleju.
  - **wytrzymały , sprężysty materiał.**
-

# PTFE, Teflon - ZASTOSOWANIE

---

W przemyśle chemicznym do uszczelnień, jako złącza, membrany, pierścienie tłokowe w kompresorach, wykładziny aparatury oraz tkaniny filtracyjne, naczynia laboratoryjne.

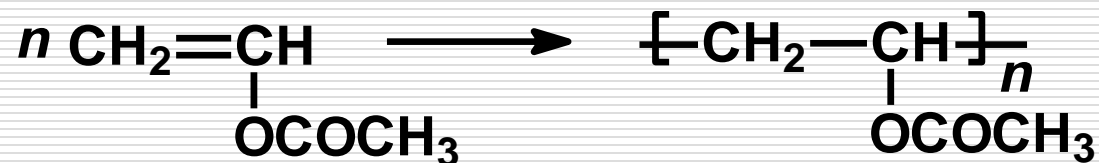
W przemyśle samolotowym, samochodowym, maszynowym i elektrochemicznym do wyrobu łożysk samosmarnych, do izolacji części pracujących z dużą częstotliwością.

W gospodarstwie domowym: uszczelki i pokrycia patelni oraz garnków

---

# POLI(OCTAN WINYLU) I JEGO POCHODNE

---



(PVAC lub PVA)



Duże znaczenie mają kopolimery octanu winylu z niektórymi monomerami: chlorkiem winylu, metakrylanem metylu, akrylonitrylem.

*Produkowany w Firmie Chemicznej Dwory S.A pod nazwa Winacet.*

---

**Zastosowanie do wyrobu:**

**-farb i lakierów,**

**- tworzyw powłokowych, jest często stosowanych do obróbki powierzchniowej:**

**skóry,**

**papieru,**

**tkanin,**

**drewna,**

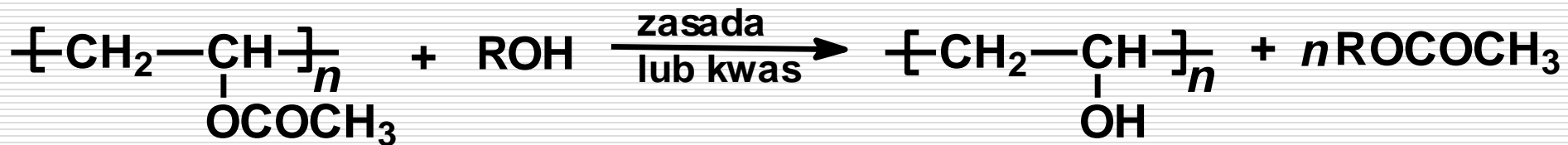
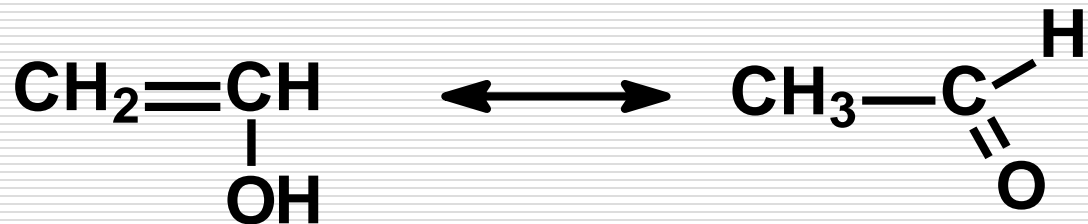
**betonu**

**do wyrobu sztucznej skóry**

---

# POLI(ALKOHOL WINYLOWY) PVAL

---



Otrzymywany jest w postaci białego proszku, który w czasie ogrzewania mięknie, ale nie przechodzi w stan płynny

---

- Koloidy ochronne,
  - Emulsje,
  - Kleje,
  - Farmaceutyki,
  - Rękawice odporne na benzynę,
  - Składnik zagęszczający i żelujący w kosmetykach,
  - Nici chirurgiczne,
  - Powłoki do tabletek,
  - Przemysł optyczny,
  - Przemysł włókien syntetycznych,
  - Do produkcji poliacetali,
  - Produkowany w postaci proszków lub roztworów wodnych.
-

# PVAL ZASTOSOWANIE

---

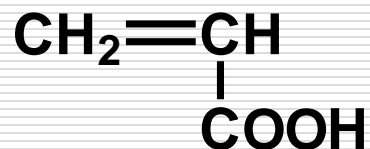
Z wodnego 12-18% roztworu PVAL otrzymuje się włókna, które w celu otrzymania włókien odpornych na rozpuszczalniki poddaje się obróbce chemicznej, najczęściej przez acetylowanie aldehydem mrówkowym lub chloroocetowym.

PVAL plastyfikowany przy użyciu zmiękczaczy (gliceryna) jest stosowany do wyrobu folii, klejów, rur, węży, płyt, rękawic odpornych na działanie benzyny, oraz powłok ochronnych.

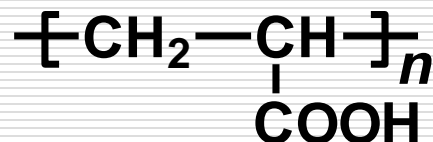
---

# POLIMERY AKRYLOWE I METAKRYLOWE ORAZ ICH POCHODNE

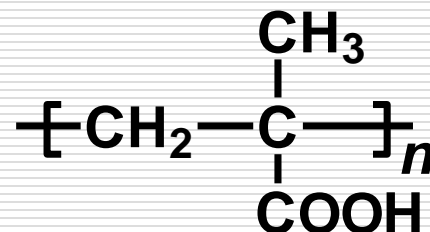
---



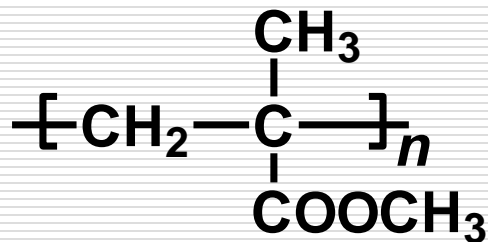
kwasy akrylowe



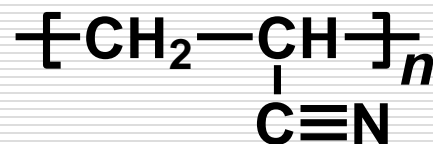
poliakrylowe



polimetakrylowe



polimetakrylan metylu

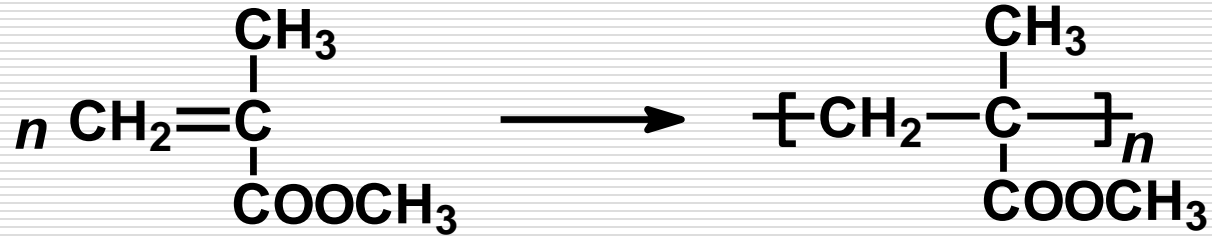


poliakrylonitryl

---

# Poli(metakrylan metylu) PMMA

szkło organiczne, metapleks, pleksiglas, pleksi.



PMMA otrzymuje się głównie metodą blokową i suspensyjną.

PMMA blokowy – materiał do wtrysku, do produkcji szkła organicznego

PMMA suspensyjny – materiał do wytłaczania, do zastosowań w dentystyce, tipsy

PMMA roztworowy – do produkcji powłok, laminatów itp

Otrzymywanie płyt ze szkła organicznego (dodatek 5-15% ftalanu dibutyłu) :

1. Przygotowanie form (płyty o grubości 5-10 mm, pooddzielane warstwą PAW).

2. Przygotowanie wsadu do form – syropu.

PMMA wstępnie prepolimeryzowany, do konwersji 5-15%, wylewa się do formy.

0,1-1% inicjatora.

3. Polimeryzacja w komorach próżniowych o coraz wyższych temperaturach: 45-55°C 8h, 55-85°C 10h, 85-120°C 8h

4. Chłodzenie formy.

5. Otwarcie formy.

6. Zabezpieczenie gotowych płyt folią z PE.

# Poli(metakrylan metylu) PMMA

---

## Właściwości:

- Dobre właściwości optyczne
  - przepuszczalność światła widzialnego 92%
  - przepuszczalność UV 50-70%
- Duża odporność na działanie czynników atmosferycznych i niskiej temperatury.
- Mała chłonność wody.
- Dobre właściwości elektroizolacyjne.
- Dobre właściwości mechaniczne i duża odporność chemiczna.
- Rozpuszczalność w większości rozpuszczalników organicznych

## Zastosowania:

- ✓ W przemyśle motoryzacyjnym, lotniczym, elektrotechnicznym i elektronicznym  
szyby, światła odblaskowe, osłony aparatury nawigacyjnej i pomiarowej,  
kierunkowskazy, obudowy kabin, tablice rozdzielcze
  - ✓ W przemyśle galanteryjnym (guziki) i dekoracyjnym (abażury, osłony świetlówek,  
naczynia stołowe)
  - ✓ W przemyśle optycznym pryzmaty, soczewki (w tym soczewki kontaktowe)
  - ✓ Jako powłoki, środki impregnujące i laminaty (w postaci stężonych roztworów)
-

# **POLIAKRYLANY I METAKRYLANY- ZASTOSOWANIE**

---

**Są stosowane w wielu gałęziach przemysłu, w przemyśle:**

**rolniczym,**

**optycznym,**

**motoryzacyjnym,**

**galanteryjnym,**

**w budownictwie**

**elektrotechnicznym  
i elektronicznym,**

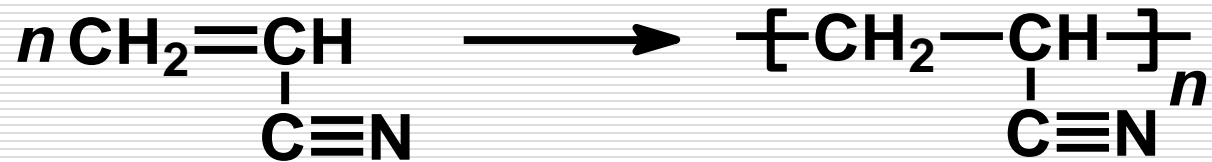
Często stosuje się jako materiał do wyrobu obudowy kabin, szyb i owiewek w samolotach, śmigłowcach i szybowcach.

Do produkcji pryzmatów i soczewek, tablic rozdzielczych, guzików, naczyń stołowych, szkieł do zegarków, szyb okiennych, osłon świetlówek i abażurów.

---

# Poliakrylonitryl

---



PAN otrzymuje się w wyniku polimeryzacji metodą emulsyjną i rozpuszczalnikową.

Właściwości:

- ✓ Nie rozpuszcza się w typowych rozpuszczalnikach, jedynie w silnie polarnych (dimetyloformamid i akrylonitryl) i w wodnych roztworach soli.
- ✓ W temperaturze 220-230°C mięknie, w temp. 250-350°C staje się pomarańczowoczerwony, a w temp. Powyżej 350°C następuje jego rozkład i wydzielają się produkty gazowe.
- ✓ Odporny na słabe kwasy i roztwory zasad, a także na wiele rozpuszczalników.
- ✓ Działanie czynników atmosferycznych powoduje wzrost kruchości.
- ✓ Trudno się barwi, dlatego kopolimeryzuje się go z monomerami podatnymi na barwienie:

**Anilana** – włókno poliakrylonitrylowe typu wełnianego. Stosowane do produkcji odzieży głównie dzianin.

Główny składnik: akrylonitryl, metakrylan metylu, kwas itokonowy.

---

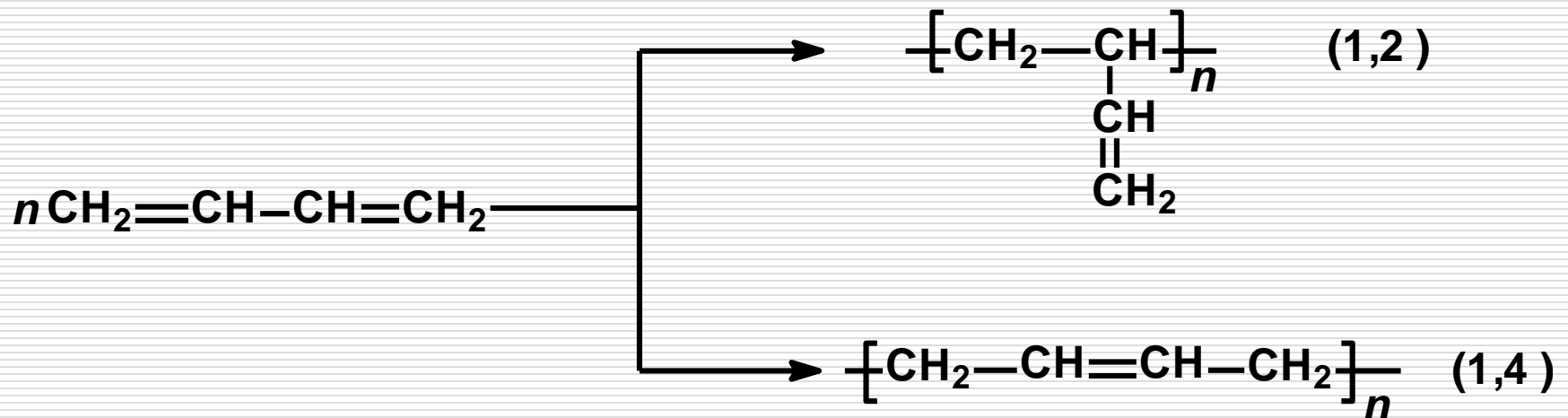
# POLIDIENY (POLIMERY DIENOWE)

---

**Polidieny** są to polimery liniowe, zawierające wiązania podwójne, umożliwiające późniejsze ich sieciowanie (**wulkanizację**).

Połączenia powstają w wyniku polimeryzacji butadienu i jego pochodnych takich jak: izopren (2-metylobuta-1,3-dien) czy chloropren (2-chlorobuta-1,3-dien).

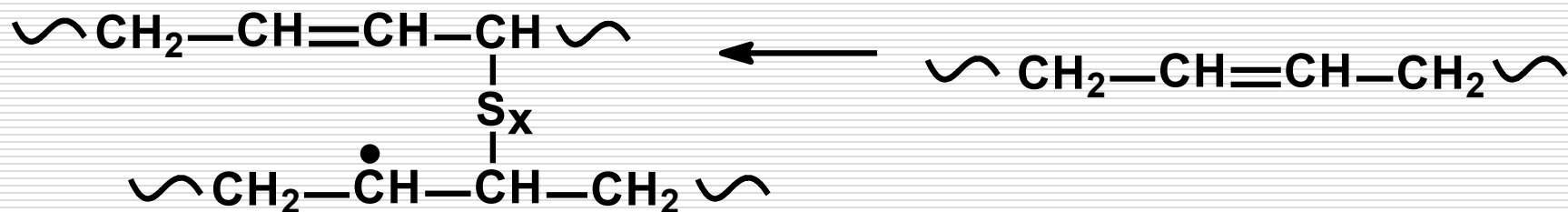
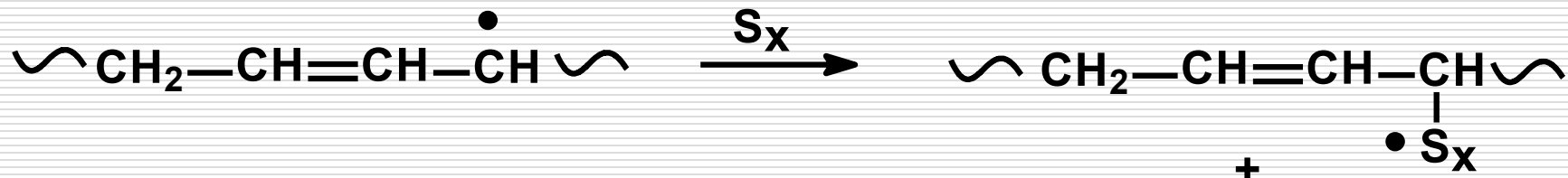
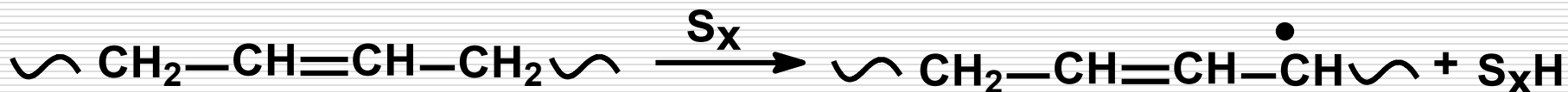
Polimeryzacja może przebiegać w dwóch zasadniczych kierunkach, dając polimery o strukturze 1,2 lub 1,4.



# WULKANIZACJA

---

**Proces wulkanizacji** polega na łączeniu poszczególnych łańcuchów polimeru w rzadką siatkę przestrzenną za pomocą atomów siarki.



# WULKANIZACJA

---

Sieciowanie polidienów za pomocą siarki przebiega bardzo powoli stosuje się przyspieszacze takie jak:

- pochodne kwasu ditiokarbaminowego (przyspieszacz Pextra),
- pochodne tiuramu,
- pochodne tiazoli,
- pochodne guanidyny
- inne, jak aminy i ksantogeniany.

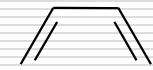
Kauczuk wulkanizowany siarką w ilości 1,5-3,5 % zwany jest **gumą** i ma podobną elastyczność jak wyjściowy polimer.

Produkt całkowicie twardy, o dużym stopniu usieciowania zwany jest **ebonitem**.

Jako antyutleniacze stosuje się najczęściej:

- fenole,
  - aminy,
  - ich produkty kondensacji z alifatycznymi aldehydami i ketonami.
-

# Polibutadien (kauczuk syntetyczny)



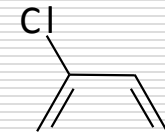
butadien

Obecne zużycie kauczuków syntetycznych i naturalnych wynosi ok. 3 kg na mieszkańca Ziemi (w USA ok. 12 kg, w Polsce ok. 2 kg).

Wśród kauczuków syntetycznych na największą skalę wytwarzane są kopolimery butadienu ze styrenem (ok. 60%) całej produkcji, otrzymywane metodą polimeryzacji emulsyjnej.

Zawartość styrenu w kauczukach butadienowo-styrenowych wynosi zazwyczaj 23-25%.

# Kauczuki chloroprenowe (neoprenowe)



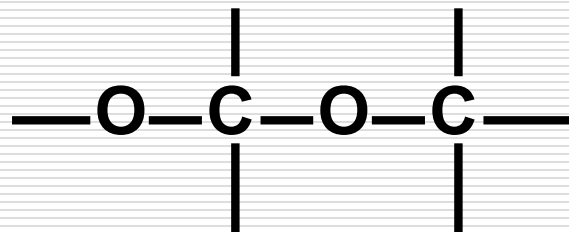
chloropren

Otrzymuje się w wyniku polimeryzacji chloroprenu.

Wulkanizaty z polichloroprenu są bardziej odporne na działanie tlenu, ozonu, rozpuszczalników, olejów i smarów oraz są trudno palne i mniej przepuszczalne dla gazów. Wadą ich jest duża gęstość, wysoka cena oraz mała stabilność w stanie surowym.

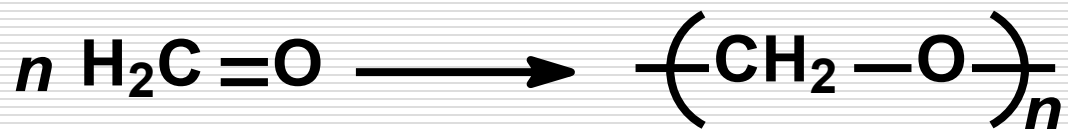
# POLIACETALE - polimery aldehydów

---

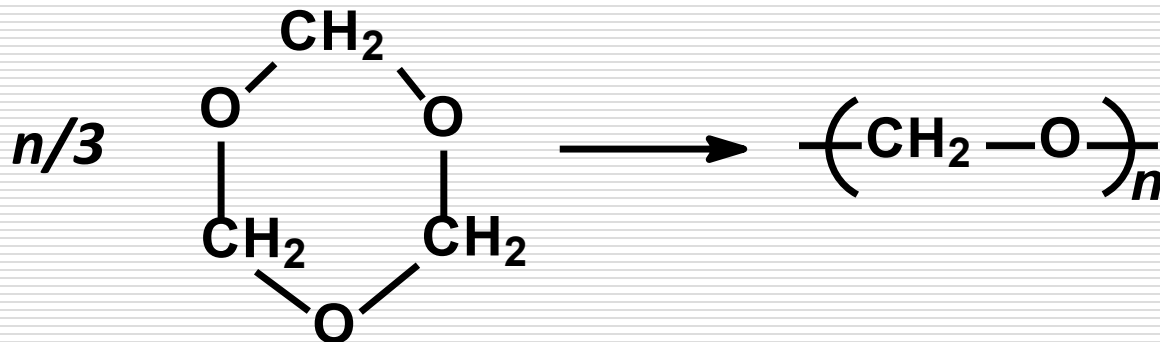


## Poliformadehyd

Wielkocząsteczkowe polimery formaldehydu (polioksometyleny – POM) otrzymuje się głównie w reakcji **homopolimeryzacji formaldehydu**:



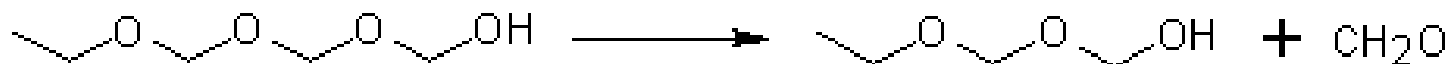
i homopolimeryzacji trioksanu (paraformaldehydu).



# Poliformaldehyd

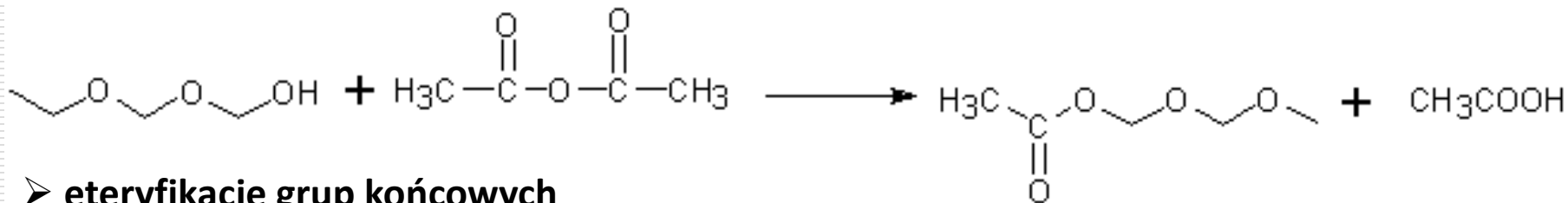
Czynnikiem decydującym o możliwości praktycznego zastosowania wielkocząsteczkowego poliformaldehydu jest nadanie mu odpowiedniej stabilności termicznej.

Proces depolimeryzacji rozpoczyna się od niestabilnych końcowych grup hemiacetalowych już w temp. 90-120°C.

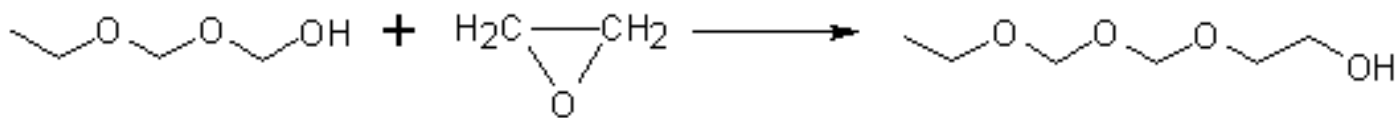
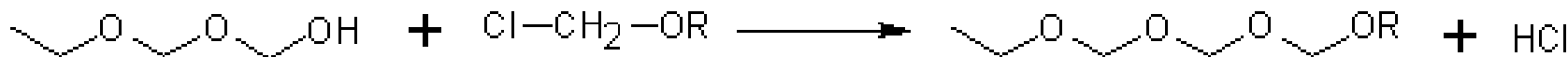


Stabilizację przeprowadza się poprzez:

➤ estryfikację grup końcowych za pomocą bezwodnika octowego



➤ eteryfikację grup końcowych



# POLIACETALE

---

Poliacetale są to liniowe i krystaliczne polimery termoplastyczne, których struktura jest podobna do budowy polietylenu.

Charakteryzują się następującymi właściwościami:

- dużą odpornością na obciążenia dynamiczne
- dużą sztywnością i twardością
- dużą stabilnością wymiarów
- dobrymi właściwościami dielektrycznymi
- dobrą odpornością na korozję naprężeniową
- dobrą odpornością na wiele rozpuszczalników
- łatwym przetwórstwem.

Stosuje się je do wyrobu łożysk, kół zębatach, korpusów i części pomp, zaworów i szpul do przemysłu tekstylnego, oraz przedmiotów codziennego użytku.

---

# POLIMERY KONDENSACYJNE

---

Metodą polikondensacji można otrzymać:

- żywice fenolowo-formaldehydowe
- żywice aminowo-formaldehydowe
- poliestry nasycone
- poliestry nienasycone
- poliamidy
- silikony
- polimery specjalne: poli(fenylen), poli(p-ksylilen), polisulfidy aromatyczne, polisulfony aromatyczne, polieterooketony aromatyczne, polimery fosforowe i inne.

## POLIADDUKTY

Przykładami polimerów otrzymanych w reakcji poliaddycji są:

- poliuretany
  - polimoczniki
  - żywice epoksydowe
  - polietylenosisileny.
-

# POLIKONDENSACJA

---

Polikondensację, w której biorą udział cząsteczki dwóch (lub więcej) różnych monomerów (dwu lub wielofunkcyjnych), nazywa się **heteropolikondensacją**.

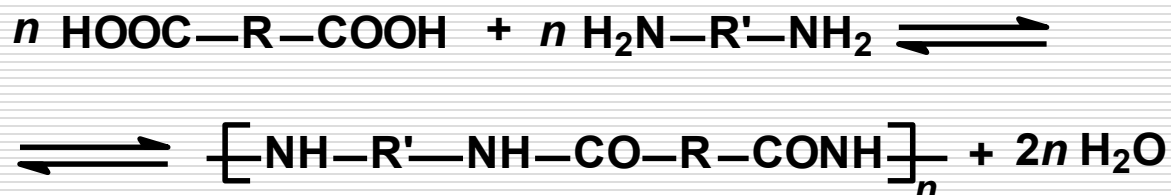
Jeżeli reagują ze sobą cząsteczki jednego rodzaju, to taki proces nazywa się **homopolikondensacją** (przykładem jest polikondensacja aminokwasów - tworzą się poliamidy i hydroksykwasów - tworzą się poliestry).

Niekiedy występuje także polikondensacja **homofunkcyjna** z udziałem tylko jednego rodzaju grup funkcyjnych, (przykładem jest polikondensacja silanodiolu).

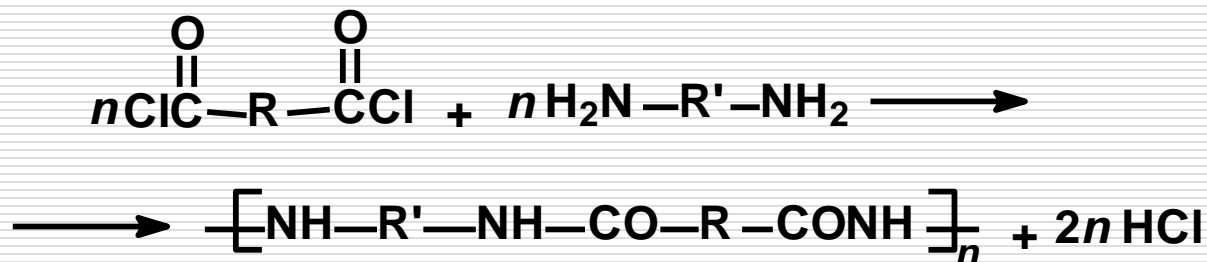
---

Do pierwszej grupy (polikondensacji) należą:

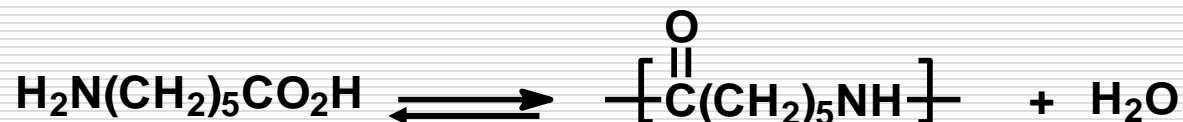
1. równowagowa reakcja heteropolikondensacji kwasów dikarboksylowych z diaminami:



2. nierównowagowa reakcja heteropolikondensacji dichlorków kwasów dikarboksylowych:



3. równowagowa homopolimeryzacja ω-aminokwasów



# POLIAMIDY ALIFATYCZNE

---

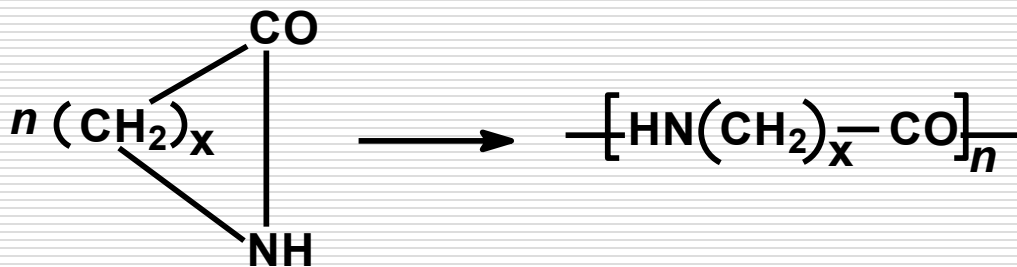
Do drugiej grupy należą (poliamidy poliaddycyjne):

- polimeryzacja  $\epsilon$ -kapolaktamu, związana z otwarciem pierścienia kaprolaktamu.



Polimeryzacja hydrolytyczna, gdy używa się niewielkiego dodatku wody.

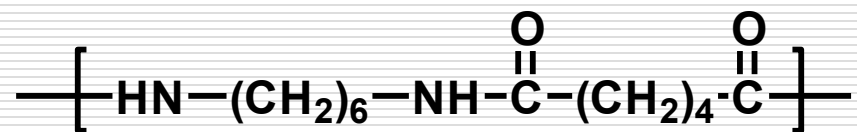
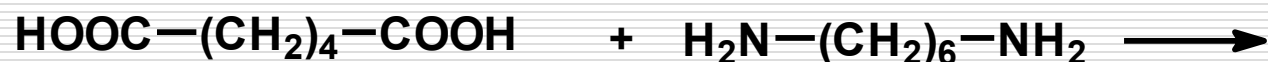
W obecności katalizatorów zasadowych zachodzi anionowa polimeryzacja laktamów.



# POLIAMIDY ALIFATYCZNE

---

**Poliamid 6.6** (PA 6.6, Nylon) otrzymuje się go w wyniku polikondensacji kwasu adypinowego (6 atomów węgla) z heksametylenodiaminą (6 atomów węgla).



*Kapron (Rosja), Perlon (Niemcy), Steelon (Polska)*

**Poliamid 6.10** otrzymuje się z heksametylenodiaminy z kwasem sebacynowym (10 at. węgla).

**Poliamid 6** otrzymuje się z kaprolaktamu o 6 at. węgla, a **poliamid 12** z dodecyloktamu (12 at. węgla).

---

# POLIAMIDY ALIFATYCZNE - właściwości

---

- duża twardość
  - barwa od białej do żółtej
  - duża wytrzymałość
  - duża sztywność
  - duża twardość
  - wysoka temperatura ugięcia pod obciążeniem
  - duża odporność na ścieranie
  - dobra przetwarzalność
  - właściwości zależą od struktury:
    - wraz ze wzrostem liczby wiązań amidowych rośnie  $T_t$ , sztywność i twardość, palność, chłonność wody
  - parzysta liczba węgli w składniku aminowym to  $T_t$  wyższa niż w nieparzystych
  - polimery polarne więc rozpuszczają się w  $H_2SO_4$ st.,  $HCl$ st., fenolach, aminach
  - odporne na oleje, paliwa, słabe roztwory zasadowe, estry, ketony
  - pod wpływem UV żółkną
-

# POLIAMIDY ALIFATYCZNE

---

Ze względu na dobre właściwości użytkowe poliamidy znajdują zastosowanie do wyrobu:

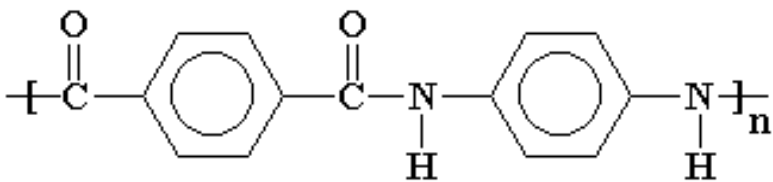
- włókien do produkcji odzieży, ręczników, dywanów, spadochronów, pasów ratunkowych, pasów bezpieczeństwa, taśm transportowych, węży strażackich, lin
  - żyłek wędkarskich i sieci rybackie
  - szczeciny syntetycznej
  - izolacji przewodów elektrycznych
  - kształtek metodą wtryskową
  - folie opakowaniowe
  - wzmacnianie papieru
  - kół zębatach łożysk samosmarujących
  - w postaci proszku do natryskowego powlekania powierzchni metalowych
-

# POLIAMIDY AROMATYCZNE - ZASTOSOWANIE

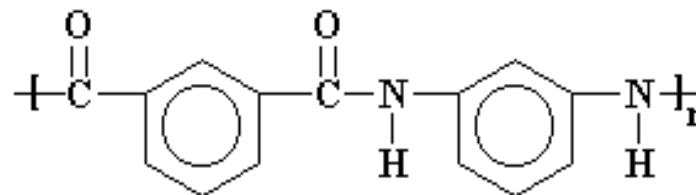
Właściwości: bardzo duży moduł sprężystości, wytrzymałość mechaniczna, dobra ognio i chemoodporność.

Stosowane jako:

- napełniacze wzmacniające do kompozytów polimerowych
- do budowy elementów pojazdów, samolotów, sprzętu sportowego
- z Kevlaru wykonuje się żagle jachtów pełnomorskich, kamizelki kuloodporne, rękawiczki dla rzeźników i szklarzy
- blendy Nomexu i Kevlaru stosowane są do wyrobu ubrań ognioodpornych dla strażaków.
- Nomex jest stosowany do wyrobu elastomerów na opony olbrzymich ciężarówek.



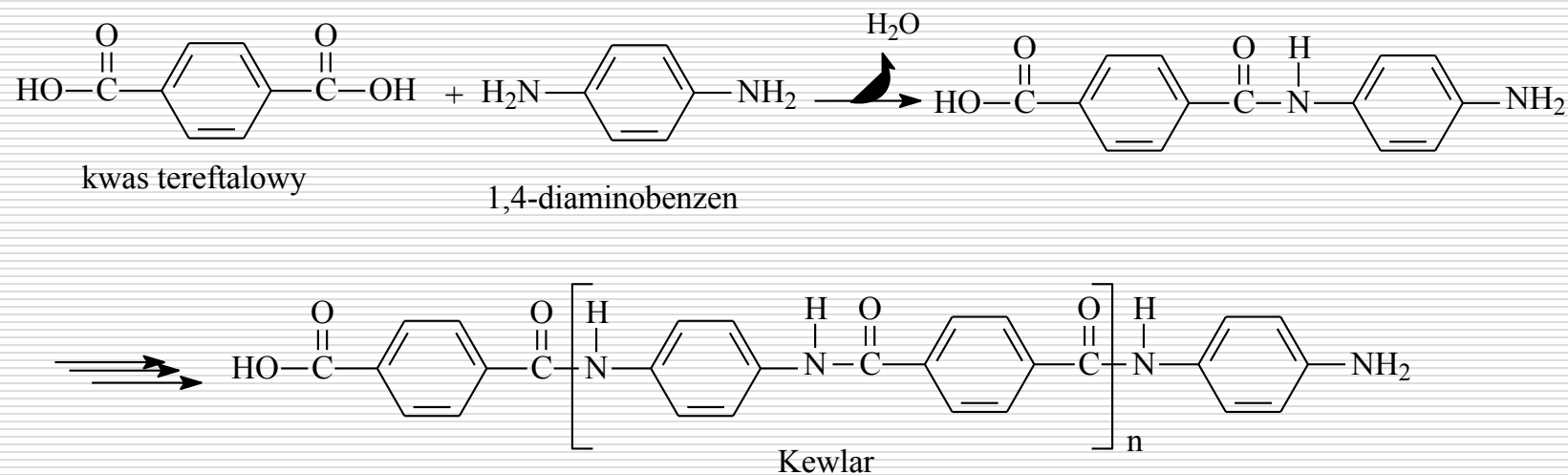
**Kevlar (1,4)**



**Nomex (1,3)**

# KEVLAR – kamizelki kuloodporne

---



W formie odpowiednio splecionych włókien pozwala na uzyskanie elementów bardziej odpornych na gwałtowne rozciąganie niż stal a poza tym jest on znacznie lżejszy od stali czy innych metali znanych ze swojej wytrzymałości. W efekcie Kewlar znalazł zastosowanie w produkcji kamizelek kuloodpornych, hełmów i ubrań ochronnych noszonych przez strażaków. Najważniejszy jest jednak splot włókien ...

---

# POLIMOCZNIKI

---

Otrzymuje je się zwykle w reakcji diamin z fosgenem, przepuszczając fosgen przez wodny roztwór diaminy, lub metodą polikondensacji na granicy faz:

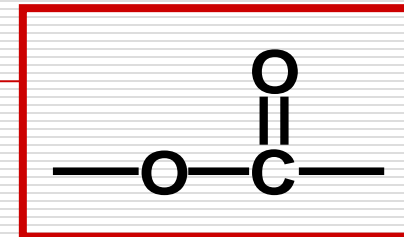


Polimoczniki można otrzymać w reakcji diamin z estrami kwasu węglowego:



# POLIESTRY

---



Poliestry są związkami wielkocząsteczkowymi, zawierającymi w łańcuchu głównym powtarzające się wiązania estrowe. Otrzymuje je się najczęściej w procesie polikondensacji (poliestryfikacji) wielofunkcyjnych kwasów z alkoholami wielowodotlenowymi z wydzieleniem małocząsteczkowego produktu ubocznego.

## PODZIAŁ POLIESTRÓW:

- **poliestry liniowe** (tj. poliestry alifatycznych kwasów dikarboksylowych i glikoli oraz polialkilenotereftalany, np. poli(tereftalan etylenu) i butylenu, a także termoplastyczne elastomery poliestrowe)
- **żywice alkidowe** (np. gliptale, pentaftale)
- **poliestry nienasycone** (np. poliestry bezwodnika maleinowego i glikoli)

Do poliestrów zalicza się także **poliarylany** i **poliwęglany**.

---

# Metody syntezy liniowych poliestrów

---

a) polikondensacja ω-hidroksykwasów



b) polikondensacja kwasów dikarboksylowych z diolami



c) polikondensacja przez wyminę estrową

d) polikondensacja na granicy faz dioli z chlorkami kwasowymi.

---

# Poliestry liniowe

---

Poliestry liniowe otrzymuje się głównie w reakcji kwasów dikarboksylowych i glikoli.

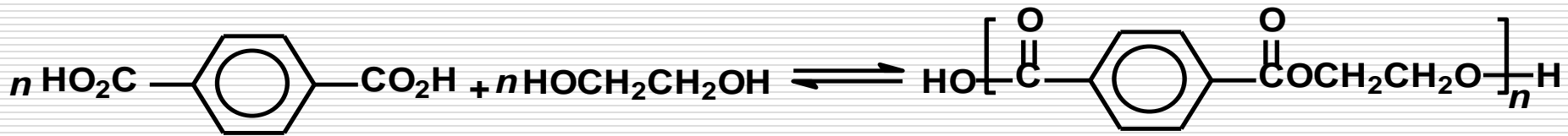
## Poliestry alifatyczne

## Poliestry aromatyczne

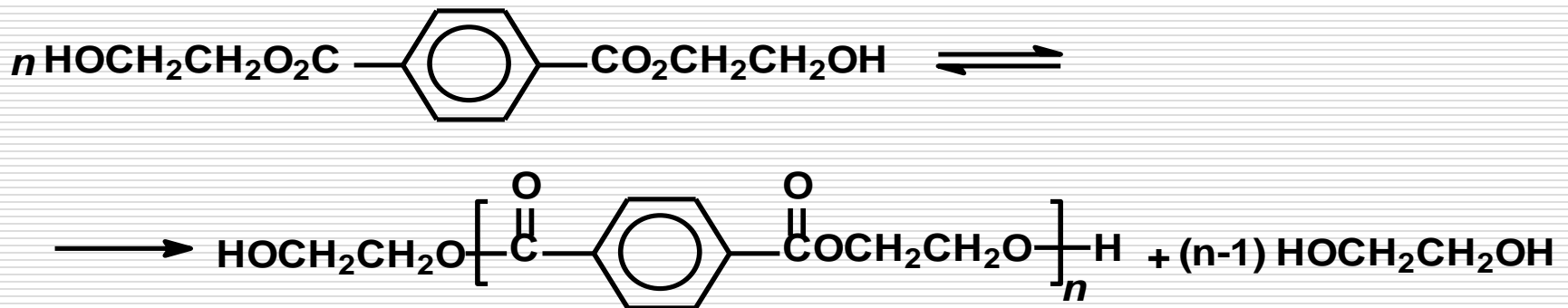
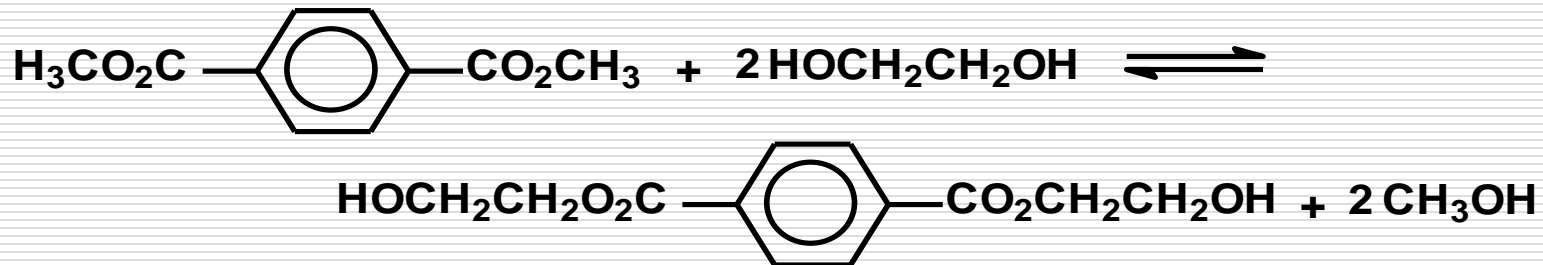
- pochodne aromatycznych kwasów dikarboksylowych (polimery otrzymane na bazie kwasu tereftalowego, np. PET)
  - pochodne diwodorotlenowych fenoli ( poliwęglany oraz poliestry pochodzące od aromatycznych kwasów dikarboksylowych i diwodorotlenowych fenoli zwane poliarylami).
-

# PET poli(tereftalan etyleny)

---



Wymiana estrowa - transestryfikacja



# PET - Zastosowanie

---

Jest stosowany do wyrobu włókna pod nazwą **Elana** (Polska) czy **Darcon** (USA).

Rodzaj polimeru	Stosowane oznaczenie	Nazwa polimeru	Przeznaczenie do produkcji
Włóknotwórczy matowy	PET MAT	poli(tereftalan etylenu)	standardowego włókna
Butelkowy amorficzny	ELPET-A	kopolimer tereftalan/izoftalan etylenu o niskiej lepkości	otrzymywanie polimeru ELPET w procesie polikondensacji w fazie stałej
Butelkowy	ELPET	kopolimer tereftalan/izoftalan etylenu o wysokiej lepkości	opakowań do środków spożywczych (butelek)
Na folię	PET-F BK	poli(tereftalan etylenu) błysk z krzemionką	folii poliestrowej
Do celów medycznych	ELAMED-2B	kopolimer tereftalan/adypinian etylenu	nasadek igieł jednorazowego użytku

---

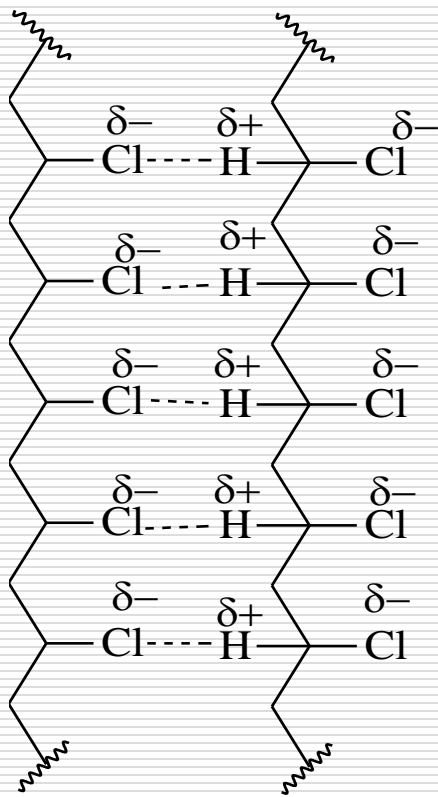
# **POLIESTRY: PET i inne - Zastosowanie**

---

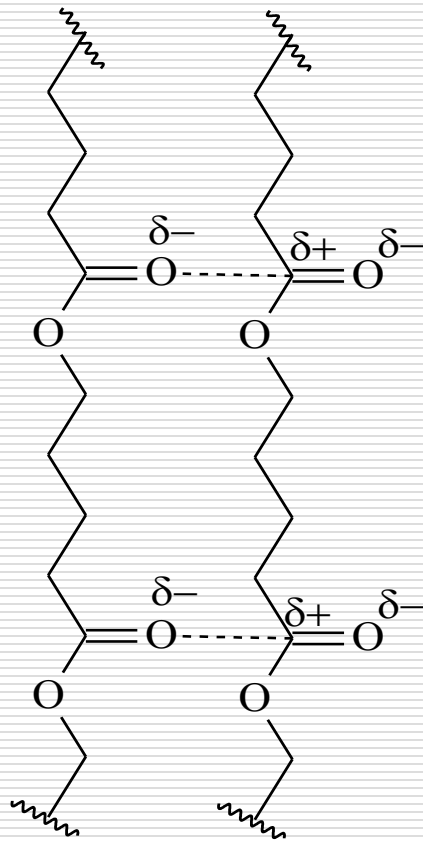
Włókna poliestrowe znalazły praktyczne zastosowanie we wszystkich rodzajach odzieży. Przemysł lekki dostarcza pełny asortyment tkanin i dzianin: od grubszych na płaszcze, kurtki, spodnie poprzez tkaniny i dzianiny na garnitury, garsonki, spódnice, suknie, bluzki, odzież sportową ; do cienkich przewiewnych tkanin, takich jak jedwabie, tiule, woale, organdy.

## Inne:

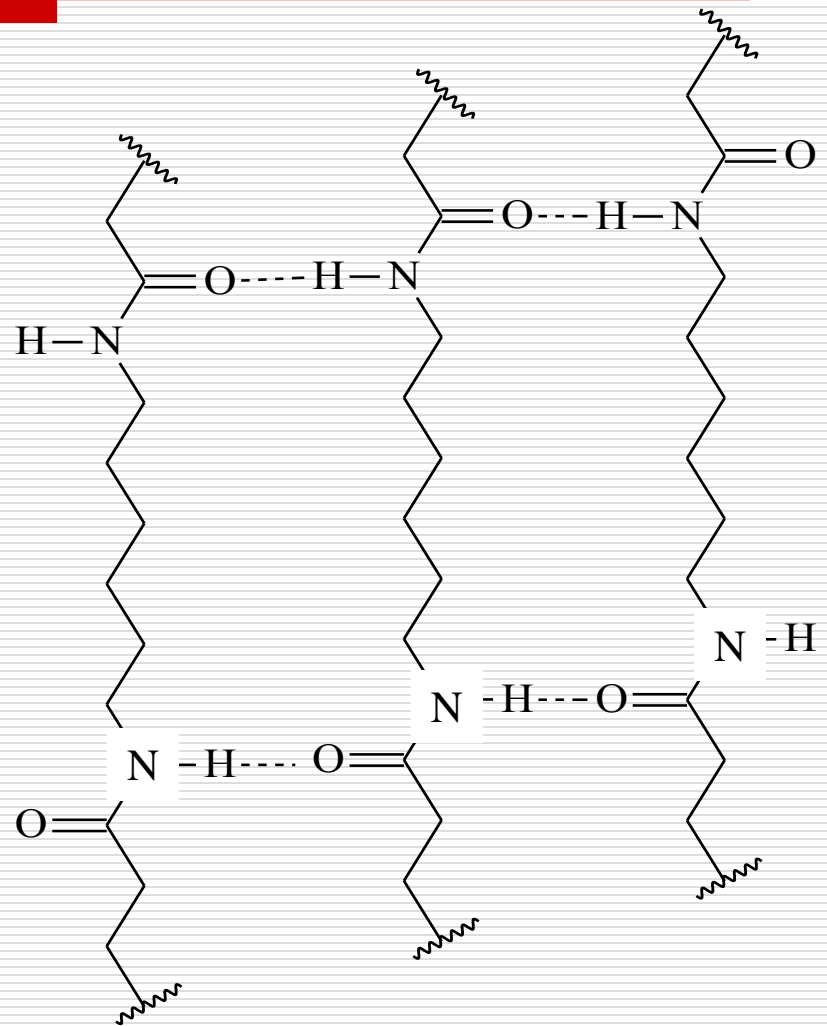
- wyroby galanteryjne, takie jak krawaty, chustki oraz dodatki krawieckie: podszewki, lamówki, taśmy, oploty gumek itp.
  - wyposażenie mieszkań: dywany i wykładziny podłogowe, firany, zasłony, materiały obiciowe, tkaniny pościelowe, obrusy.
  - materiały obiciowe w przemyśle samochodowym i meblarskim,
  - wyroby techniczne takie jak: taśmy przenośnikowe, pasy klinowe, węże strażackie, pasy bezpieczeństwa, tkaniny filtracyjne i powlekane oraz wszelkiego rodzaju liny, sieci, nici.
  - znajdują również zastosowanie w chirurgii jako nici chirurgiczne, protezy naczyń krwionośnych, tkanek i inne.
  - cienkie taśmy (ang. nazwa handlowa *Mylar*) które po pokryciu tlenkami metali stosowano jako magnetyczne taśmy zapisujące
-



a) PVC



b) poliester

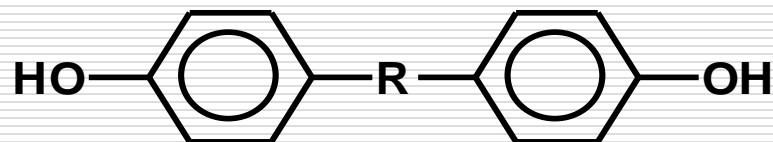
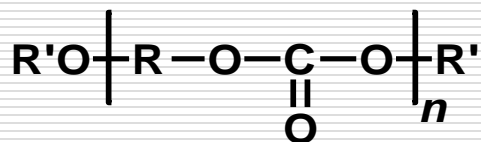


c) Nylon 6,6

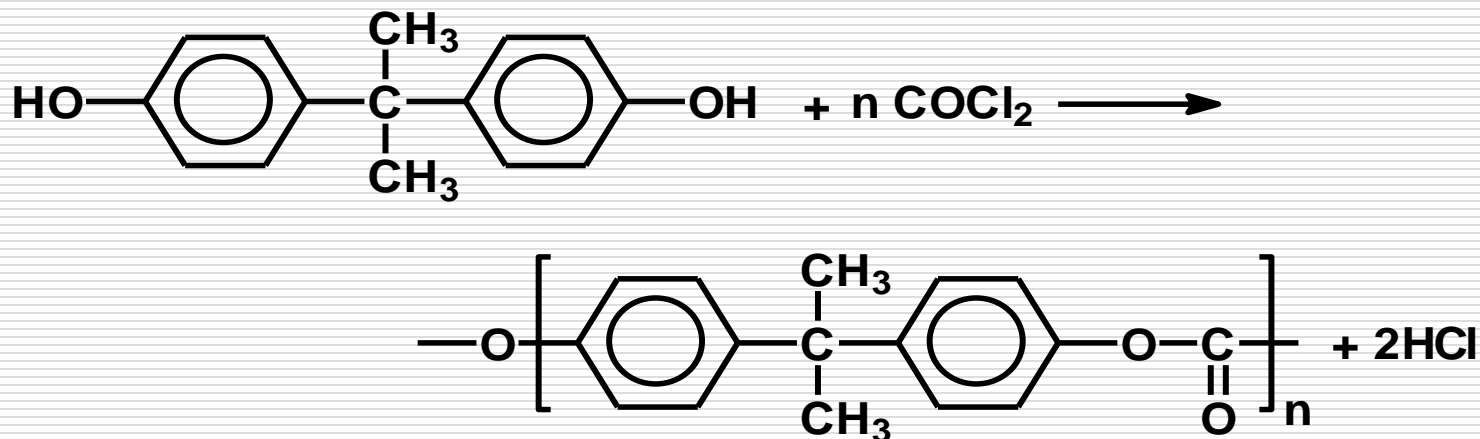
# Poliwęglany PC

---

Poliwęglany są poliestrami kwasu węglowego i bisfenoli (diwodorotlenowe fenole).



Największe znaczenie praktyczne mają poliwęglany otrzymywane w wyniku reakcji fosgenowania 4,4'-dihydroksydifenylopropanu (dianu, bisfenolu A).



---

# Poliwęglany PC – charakterystyka i zastosowanie

Makrocząsteczki poliwęglanu charakteryzują się dużą sztywnością, ograniczoną rotacją pierścieni aromatycznych i stosunkowo długimi segmentami nie zawierającymi ugrupowań polarnych. Jest odporny na działanie wody, zasad i kwasów i rozpuszczalników organicznych, jest biologicznie obojętny. Charakteryzują się wysokim stopniem przezroczystości (do 85 %) oraz wytrzymałości mechanicznej.

Stosowane w elektronice i elektrotechnice, przemyśle maszynowym do wyrobu wentylatorów, części aparatów telefonicznych, pomp, szpuli do błon filmowych, obudowy lornetek, artykułów gospodarstwa domowego, butelek na odczynniki, folii opakowaniowej, łusek do amunicji myśliwskiej. Odporność udarowa poliwęglanu predestynuje go również do zastosowań wewnątrzarskich. Wykonać z niego można elementy z jednej strony wysokoprzezroczyste, a z drugiej praktycznie nietłukące (witryny, szklenia balustrad schodów lub szybów wind, szyby, osłony do lamp).

---

# Żywice alkidowe

---

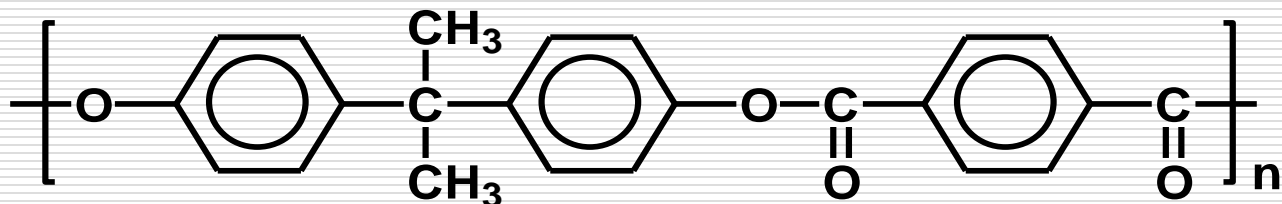
Żywice alkidowe to produkty kondensacji kwasów dikarboksylowych z alkoholami wielohydroksylowymi, takimi jak gliceryna i pentaerytryt.

Największe znaczenie mają żywice glicerynowo-ftalowe znane pod nazwą gliptali.

Stosuje się je do produkcji farb i lakierów ochronnych i izolacyjnych, są półwyrobem przy produkcji kitu żarówkowego, do produkcji elektroizolacyjnych materiałów konstrukcyjnych, w muzeach do pokrywania eksponatów.

---

# Poliarylany (PAR)- charakterystyka i zastosowanie



Są poliestrami otrzymanymi z aromatycznych kwasów dikarboksylowych i bisfenoli

Charakteryzują się dobrą odpornością cieplną, dobrymi właściwościami fizykochemicznymi i dielektrycznymi, które praktycznie nie ulegają zmianie w szerokim zakresie temperatur. Są odporne na działanie stężonych kwasów (azotowego, solnego, mrówkowego, octowego), rozcieńczonych zasad, olejów, benzyny i promieniowanie jonizujące.

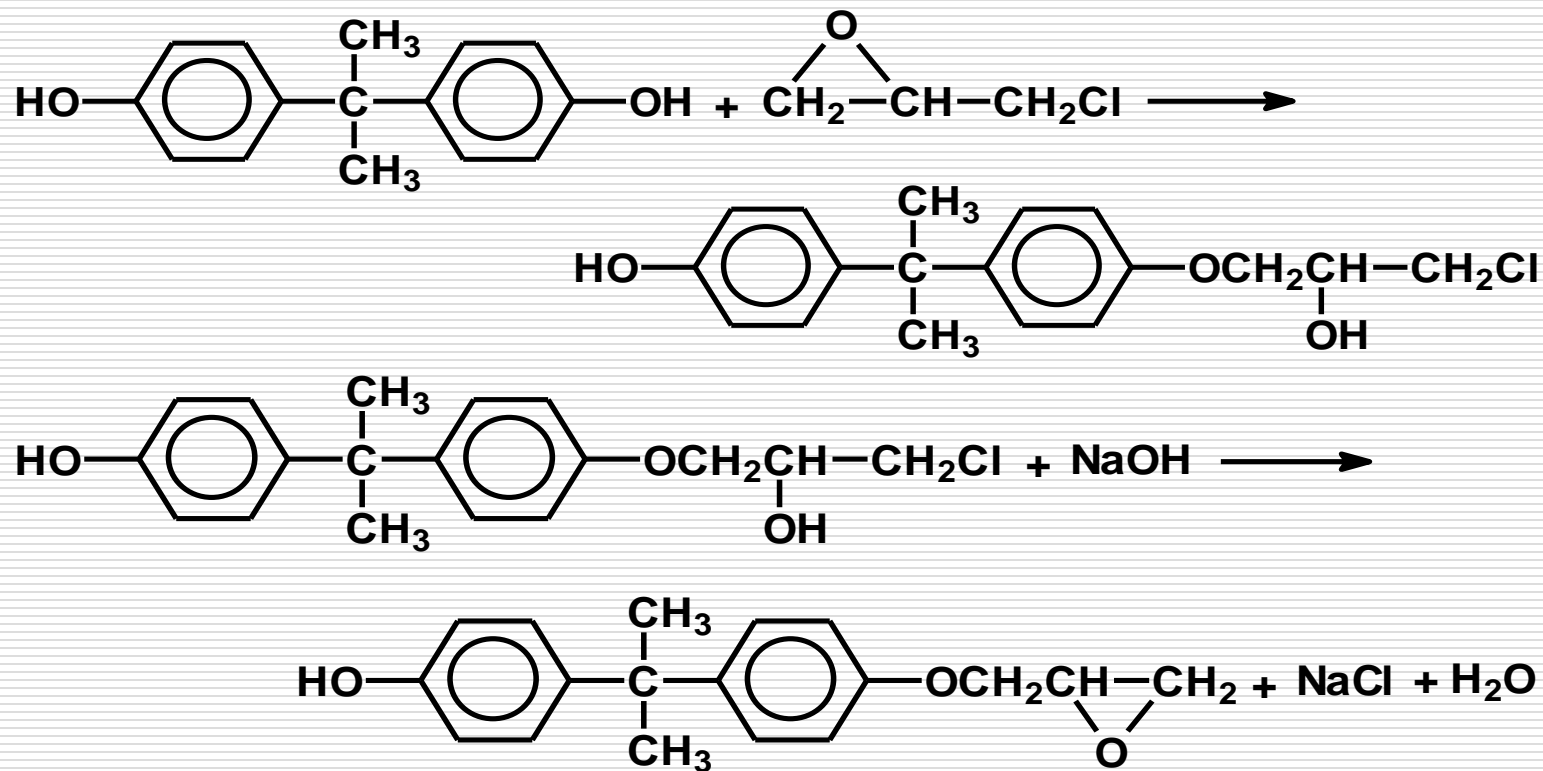
Wykonuje się z nich elementy konstrukcyjne stosowane w elektrotechnice i radiotechnice oraz powłoki ochronne i włókna.

Często stosowane są w postaci mieszanek z innymi polimerami.

# ŻYWICE EPOKSYDOWE (EP)

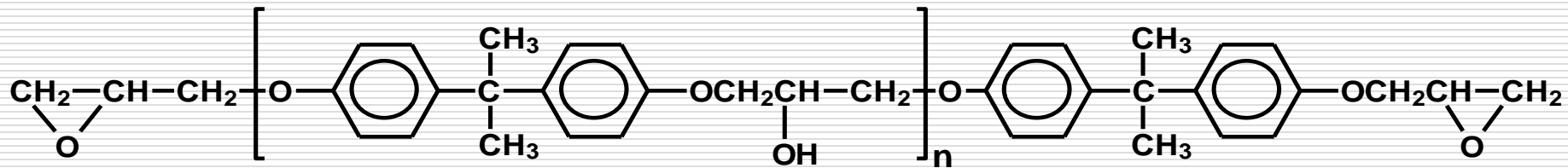
To polimery lub oligomery zawierające w swoich łańcuchach reaktywne ugrupowania epoksydowe.

- otrzymywanie związków epoksydowych z fluorohydryn np. epichlorohydryny gliceryny



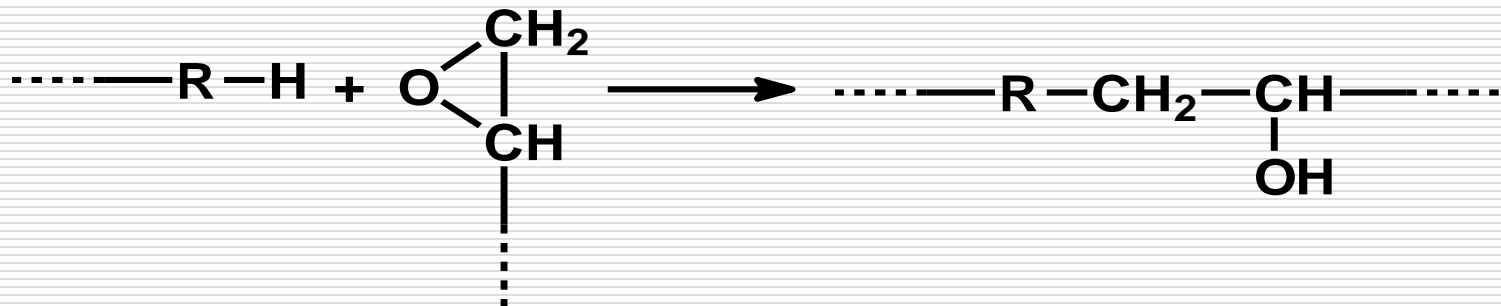
# ŻYWICE EPOKSYDOWE (EP)

---



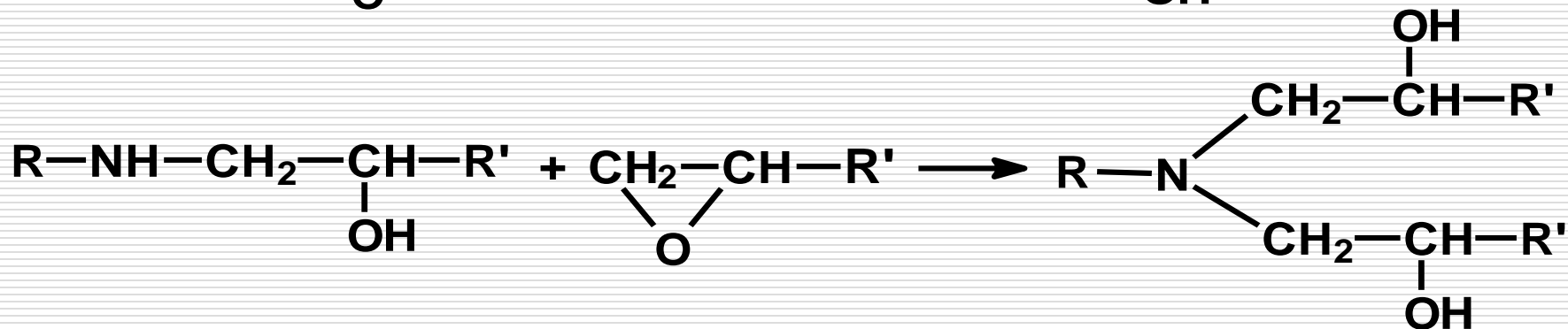
liniowy oligomeryczny diepoksyd

Ugrupowania epoksydowe są bardzo reaktywne i mogą ulegać reakcjom polimeryzacji oraz poliaddycji do związków zawierających grupy aminowe, karboksylowe lub hydroksylowe (następuje ich sieciowanie).



# ŻYWICE EPOKSYDOWE (EP) - sieciowanie

Utwardzanie żywic epoksydowych prowadzi się za pomocą wielofunkcyjnych alifatycznych amin pierwszo- i drugorzędowych.



# ŻYWICE EPOKSYDOWE (EP) - zastosowanie

---

- jako kleje do metali, szkła i materiałów ceramicznych,
  - bardzo trwałe lakiery np. zabezpieczające fundamenty budowlane,
  - tłoczywa stosowane są w elektrotechnice, a zwłaszcza w mikroelektronice,
  - pianki,
  - żywice lane (w przemyśle elektronicznym),
  - laminaty epoksydowo-szklane.
-

# **POLIURETANY (PUR)**

---

**nie są pochodnymi uretanów**

**Mogą zawierać wiązania:**

- eterowe,
  - estrowe,
  - uretanowe,
  - mocznikowe,
  - allofanianowe,
  - biuretowe,
  - karbodiimidowe,
  - pierścienie aromatyczne węglowodorowe i izocyjanurowe,
  - pierścienie oksazoidonowe,
  - grupy jonowe i inne,
- zależnie od składu surowców i od sposobu otrzymywania polimerów.**

**Poliuretany są polimerami segmentowymi: w skład ich cząsteczek wchodzi segmenty sztywne i giętkie.**

---

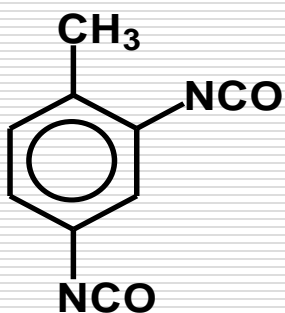
# POLIURETANY (PUR)

---

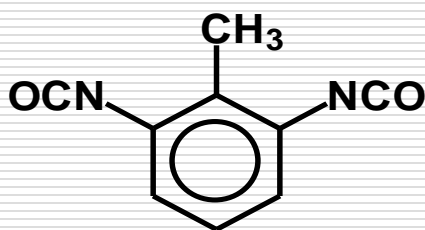
Podstawowymi surowcami do wyrobu poliuretanów są **diizocyjaniany** (aromatyczne i alifatyczne) oraz **oligoetery**, lub oligoetery zakończone co najmniej dwiema grupami hydroksylowymi, zwane **oligoeterolami** lub oligoestrolami.

Najpowszechniej stosuje się:

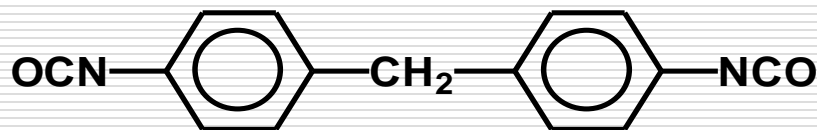
- diizocyjanian toluilenu (izomery 2,4- i 2,6-)
- 4,4'-diizocyjanian difenylenu
- 1,6-diizocyjanianheksametylenu,
- 1,5-dizocyjanian naftalenu i inne



2,4-TDI



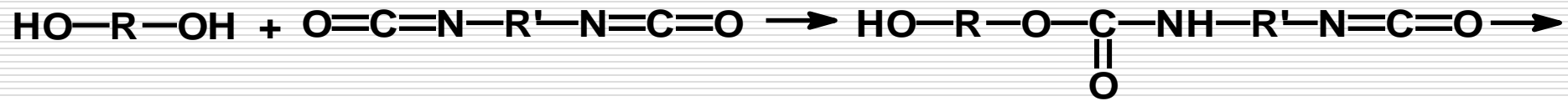
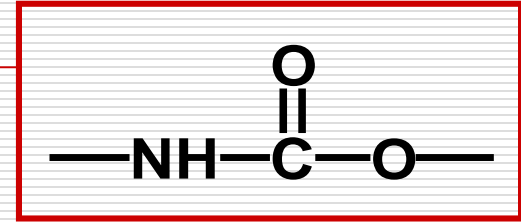
2,6-TDI



MDI

---

# POLIURETANY (PUR)



# **POLIURETANY (PUR)**

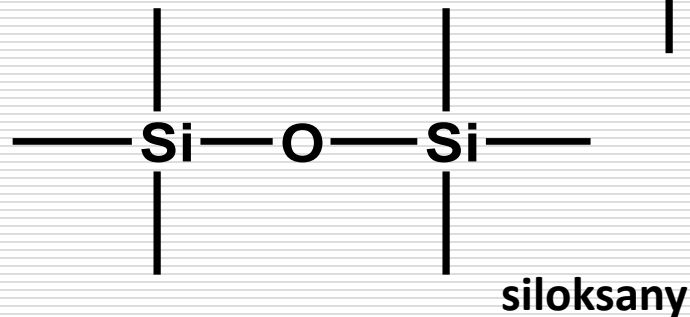
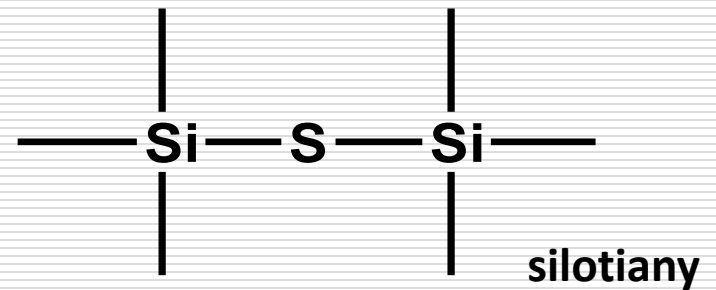
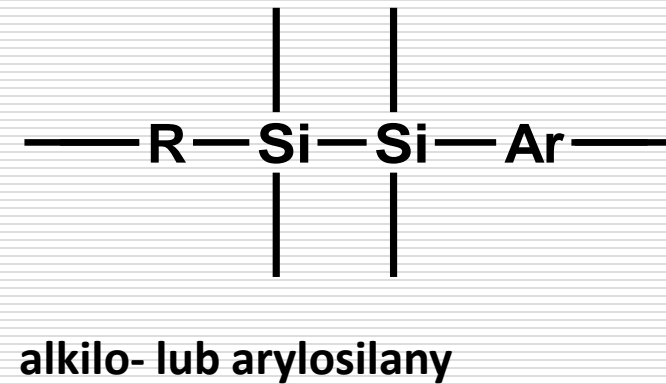
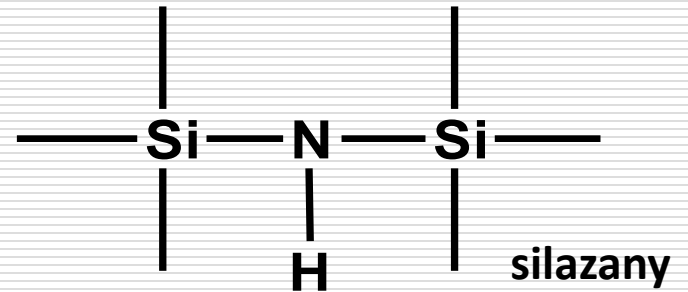
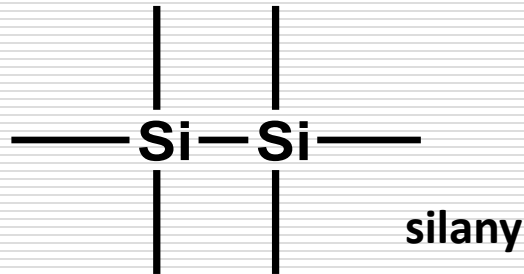
---

## **Ważniejsze tworzywa poliuretanowe:**

- liniowe termoplastyczne poliuretany
  - elastomery uretanowe
  - termoplastyczne elastomery poliuretanowe
  - pianki poliuretanowe
  - integralne pianki poliuretanowe
  - żywice poliuretanowe do odlewania
  - lakiery i powłoki ochronne
  - kleje i masy zalewowe
  - warstwowe wyroby powlekane (sztuczna skóra)
-

# POLIMERY NIEORGANICZNO-ORGANICZNE

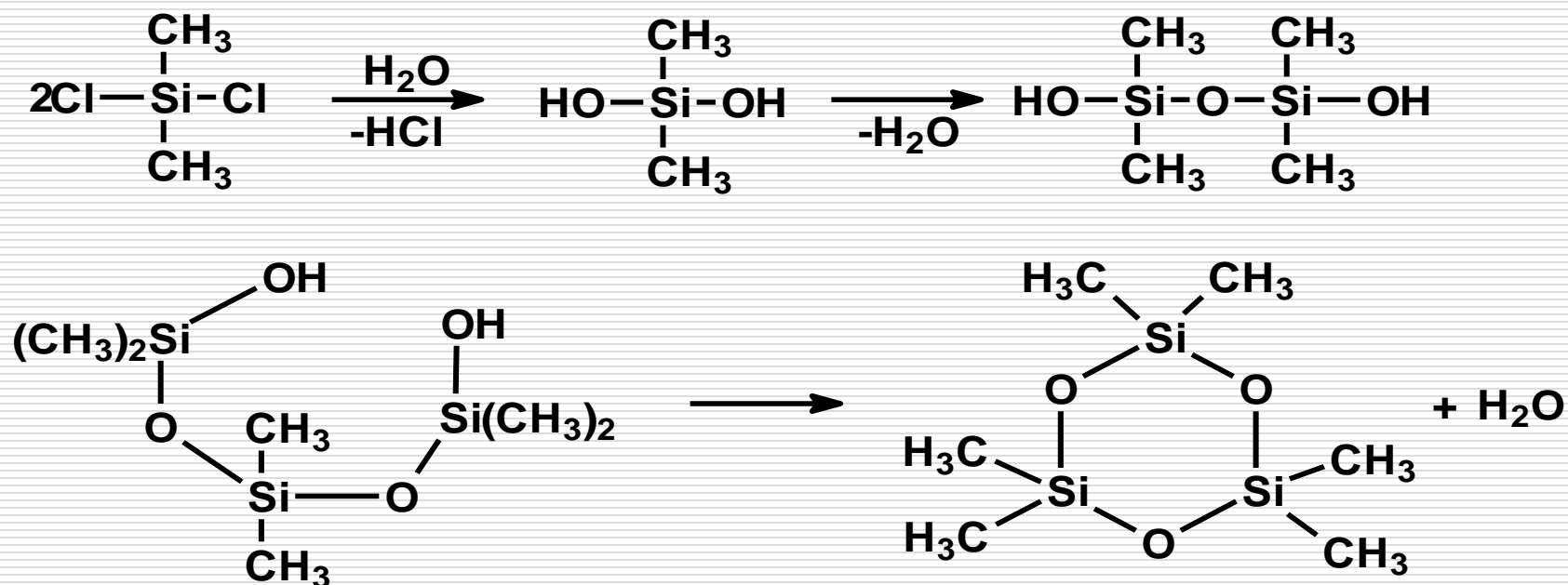
## Polimery krzemoorganiczne (SI)



# Polimery krzemoorganiczne (SI)

## Synteza polisiloksanów

Polimery krzemoorganiczne otrzymuje się najczęściej w wyniku hydrolizy **alkilo(arylo)chlorosilanów**  $R_nSiCl_{4-n}$  lub **alkilo(arylo)alkilosililanów**  $R_nSi(OR')_{4-n}$  i następnie polikondensacji tworzących się silanoli.



# **Polimery krzemoorganiczne (SI)**

---

## **Właściwości siloksanów**

- małe napięcie powierzchniowe i umiarkowane napięcie na granicy faz (np. z wodą),
  - hydrofobowość,
  - dobra zwilżalność powierzchni,
  - duża ściśliwość i właściwości tłumiące,
  - niska temperatura zeszklenia,
  - właściwości ciekłe nawet wobec dużych ciężarów cząsteczkowych,
  - niskie wartości temperatury wrzenia i krzepnięcia,
  - duża odporność dielektryczna, przepuszczalność gazów i odporność na ścieranie,
  - znaczna odporność termiczna i oksydacyjna,
  - mała reaktywność, toksyczność i palność,
  - mała szkodliwość dla środowiska naturalnego,
  - nierozpuszczalność w wodzie.
-

# Polimery krzemooorganiczne (SI) - Zastosowanie

Oleje:

- płyny hydrauliczne
- ciekłe amortyzatory
- dodatki przeciwdziałające pienieniu
- płyny dielektryczne
- składniki smarów
- składniki kosmetyków
- środki hydrofobizujące

Elastomery (usieciowane silikony liniowe):

jako warstwy przeciwprzyczepne,  
silikonowe warstwy adhezyjne (do  
tworzenia warstw przylepnych).

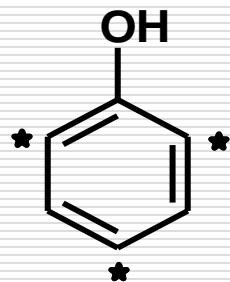
Żywice (duża gęstość usieciowania): jako  
farby i lakiery, warstwy ochronne,  
laminaty, zalewy izolacyjne.

---

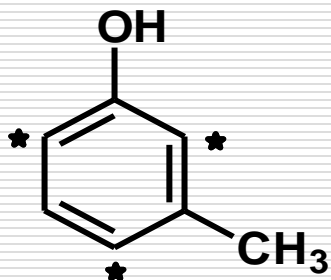
# FENOPLASTY I AMINOPLASTY

---

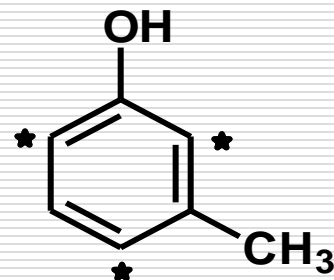
Podstawowymi surowcami od ich otrzymywania są fenole jedno- i wielowodorotlenowe, a także ich homologi (np. fenol, krezol, ksylenole, rezorcyna) oraz różne aldehydy (najczęściej formaldehyd, furfural i w mniejszym stopniu aldehyd octowy).



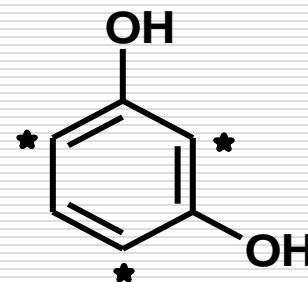
fenol



m-krezol



3,5-ksylenol

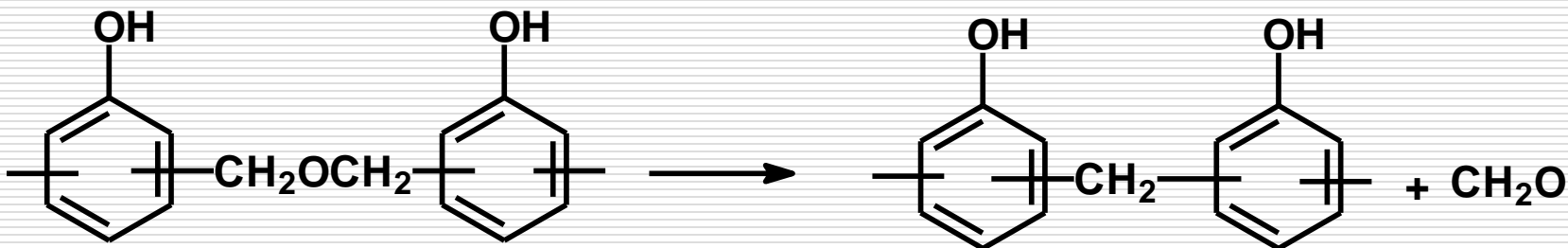
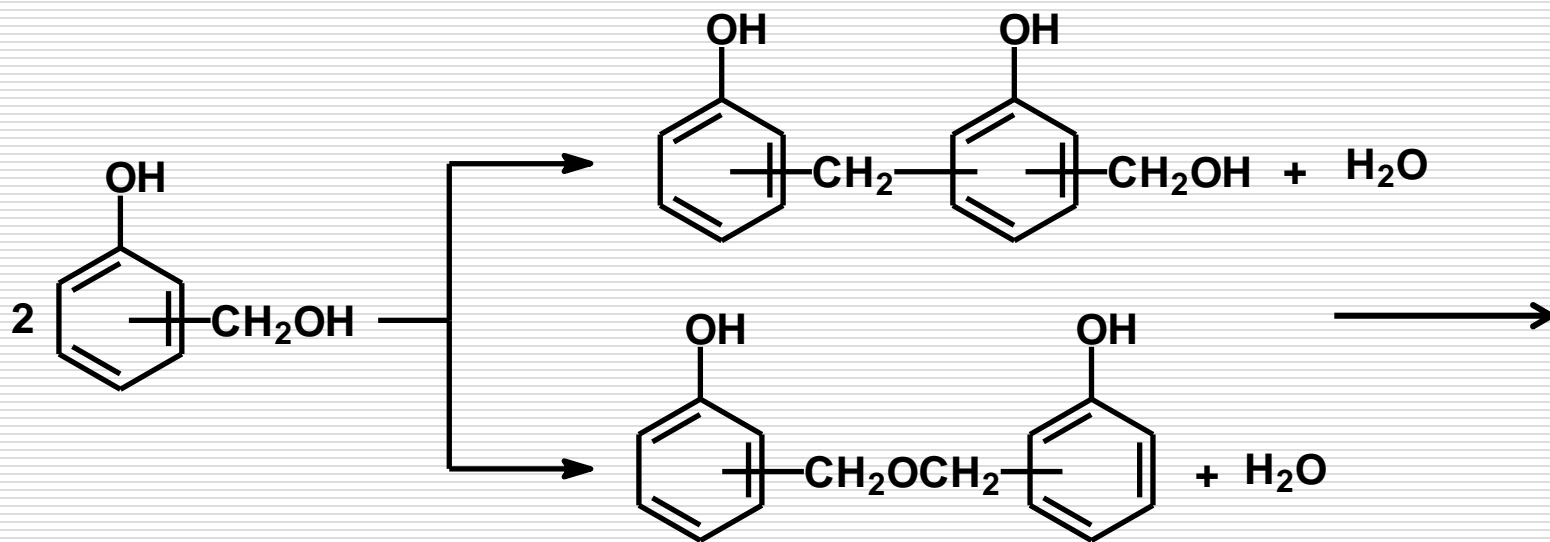
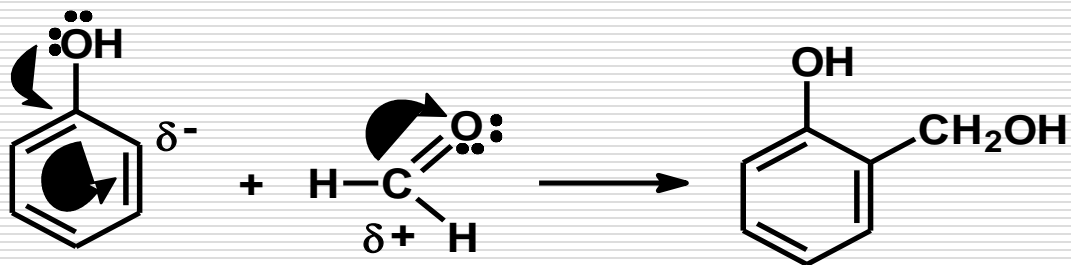


rezorcyna

**Formaldehyd** otrzymuje się przez katalityczne utlenianie metanolu w fazie gazowej nad tlenkami żelaza i molibdenu lub wobec srebra, w temp. 300-600°C. Gazowy produkt absorbuje się w wodzie i w ten sposób otrzymuje się zwykły produkt handlowy w postaci ok. 37% roztworu, zwanego **formaliną**.

---

# Polikondensacija fenolu i formaldehdu (I etap)

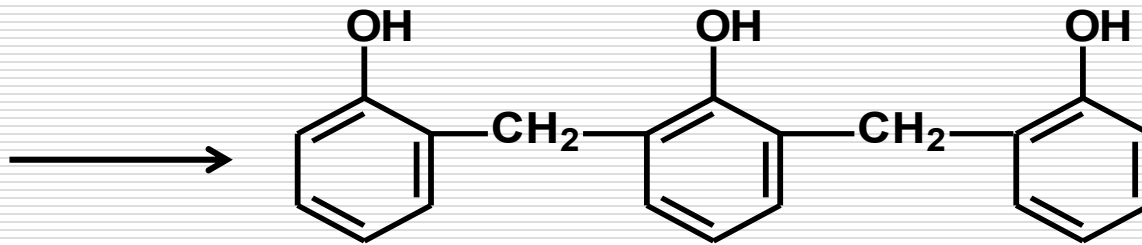


# FENOPLASTY - NOWOLAKI

---

Wytwarza się z fenolu i formaldehydu w środowisku kwaśnym przy stosunku molowym fenolu do formaldehydu jak 1 do 0,8.

Jako kwaśne katalizatory stosuje się kwas szczawiowy, solny, siarkowy, lub *p*-toluenosulfonowy.



Żywice nowolakowe nie zawierają reaktywnych grup hydroksymetylowych, ich ogrzewanie nie powoduje dalszych reakcji i sieciowania.

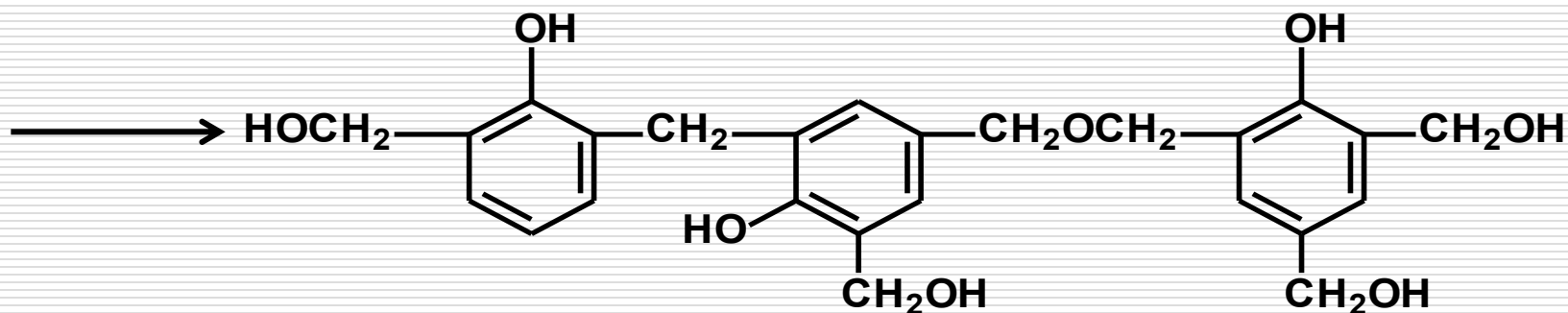
---

# FENOPLASTY - REZOLE

---

**Żywice rezolowe** powstają w wyniku kondensacji fenolu z nadmiarem molowym aldehydu, zwykle formaldehydu z formaliny, w warunkach alkalicznych.

W procesie tym konkurują dwie reakcje: addycja formaldehydu do fenolu i polikondensacja.

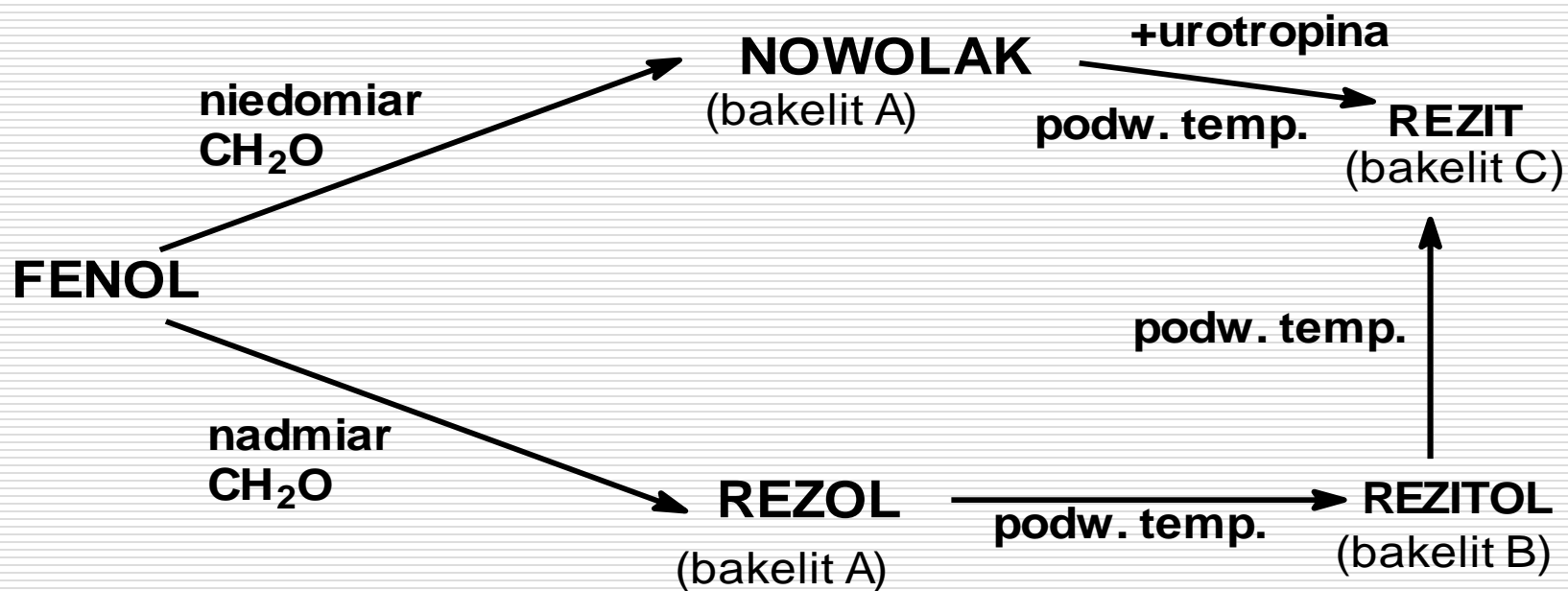


Przykładowa cząsteczka rezolu zawiera 3 pierścienie benzenowe, 4 grupy hydroksymetylowe, 1 mostek metylenowy i 1 mostek dimetylenowo-eterowy, przy czym pierścienie są położone ze sobą w położeniu *orto-para* i *para-orto*.

---

---

## Zależność przebiegu reakcji polikondensacji od środowiska i reagentów:



# FENOPLASTY – ZALETY I ZASTOSOWANIE

---

## **ZALETY:**

- niepalność,
- nietopliwość,
- nierozpuszczalność,
- niskie przewodnictwo elektryczne,
- słabe przewodnictwo cieplne
- względnie duża odporność chemiczna

## **ZASTOSOWANIE:**

- w przemyśle elektrotechnicznym jako materiał konstrukcyjny i izolacyjny
  - do tłoczyw i tłoczywa
  - laminaty fenolowe
  - powłoki lakiernicze
  - kleje do drewna i spoiwa do kompozytów drewnianych
  - spoiwa materiałów ściernych i okładzin ściernych
  - pianki fenolowe (izolacja termiczna i akustyczna w budownictwie mieszkaniowym)
  - włókna fenolowe
-

# AMINOPLASTY

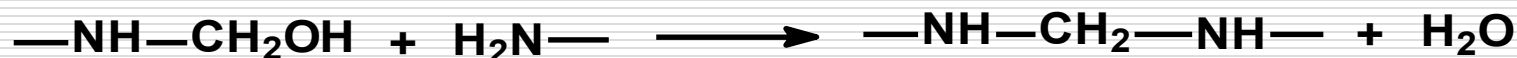
---

**Aminoplastami** nazywamy produkty polikondensacji amin i amidów z aldehydami najczęściej z formaldehydem.

Podstawowymi surowcami do produkcji aminoplastów są: mocznik, melamina i formaldehyd w postaci roztworu wodnego (30-50%), niekiedy są stosowane również tiomocznik, guanidyna i anilina.



Polikondensacja z utworzeniem makrocząsteczek połączonych mostkami metylenowymi i dimetylenoeterowymi.

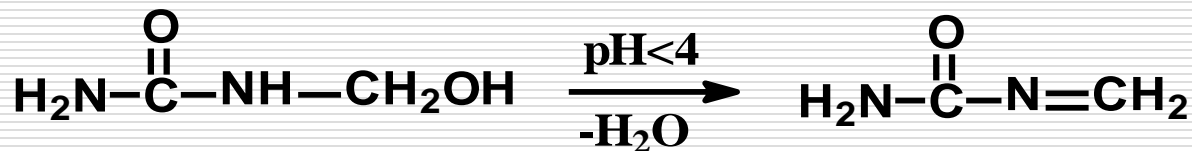
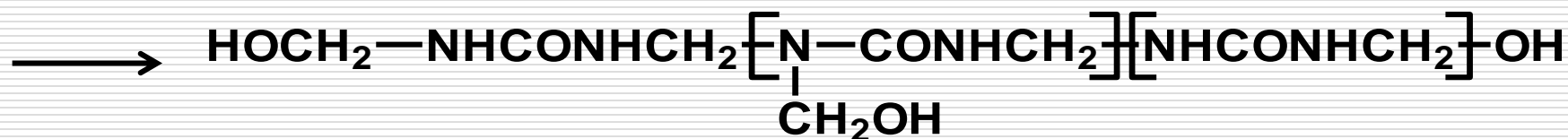
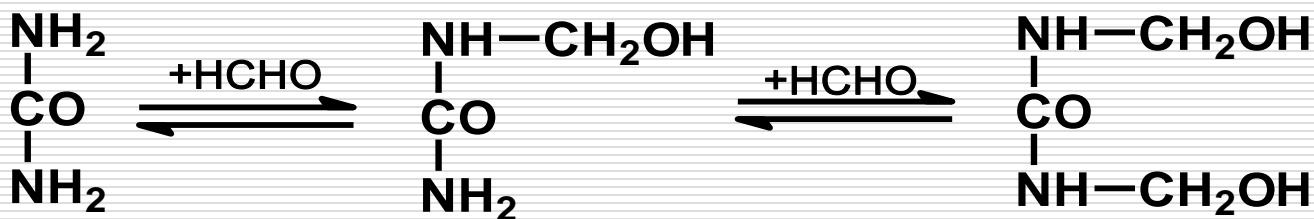


# AMINOPLASTY

---

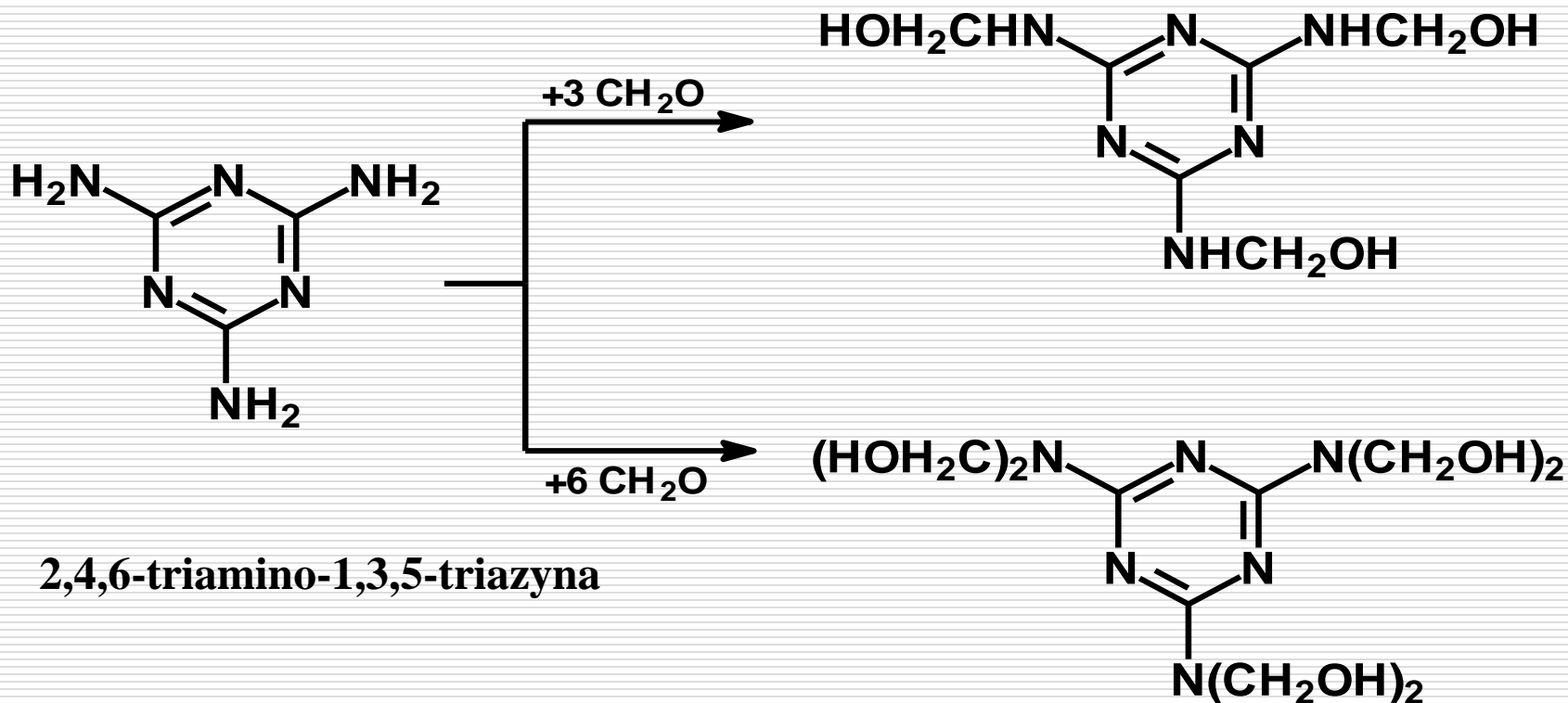
## Żywice mocznikowo-formaldehydowe UF

Żywice mocznikowo-formaldehydowe są produktami oligomerycznymi, które otrzymuje się zwykle w dwuetapowej reakcji (addycji i kondensacji) przy stosunku mocznika do formaldehydu równym 1:1,3-2,0.



# AMINOPLASTY

## Żywiec melaminowo-formaldehydowe



2,4,6-triamino-1,3,5-triazyna



# Żywice melaminowo-formaldehydowe

---

Utwardzone tłoczywo melaminowo – formaldehydowe charakteryzuje się :

- dużą twardością
- gładką powierzchnią
- dużą stabilnością termiczną
- odpornością na wilgoć
- mniejszy skurcz niż żywice mocznikowo – formaldehydowe
- odpornością na oleje, tłuszcze, gorącą wodę

Stosowane w :

- Lakierach
  - Tłoczywach
  - Tworzywach warstwowych
-

# POLIMERY NATURALNE

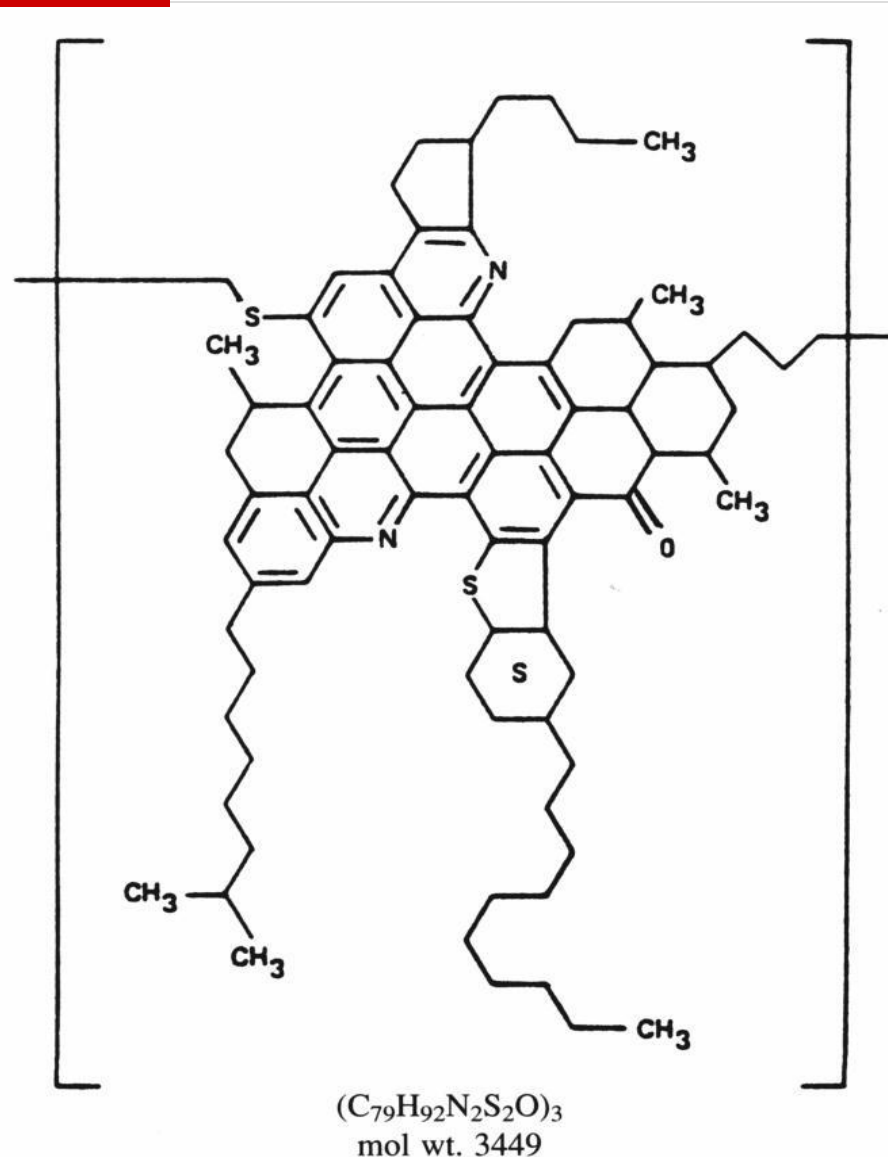
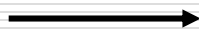
- ✓ polisacharydy
- ✓ białka
- ✓ polinukleotydy
- ✓ inne

## SADARAK i BURSZTYN

## KALAFONIA

wydzielina  
żywiczna sosen

## ASFALT i BITUMY



# **POLIMERY NATURALNE**

---

## **KAUCZUK**

**Kauczuk naturalny**

**Gutaperka**

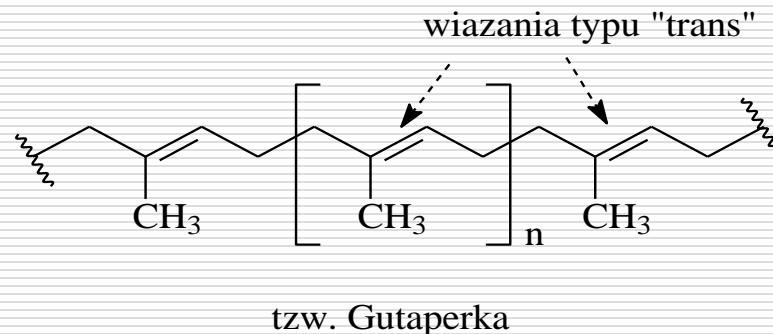
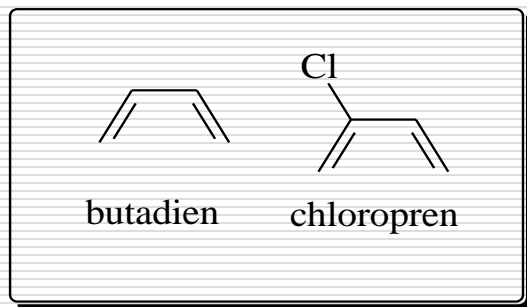
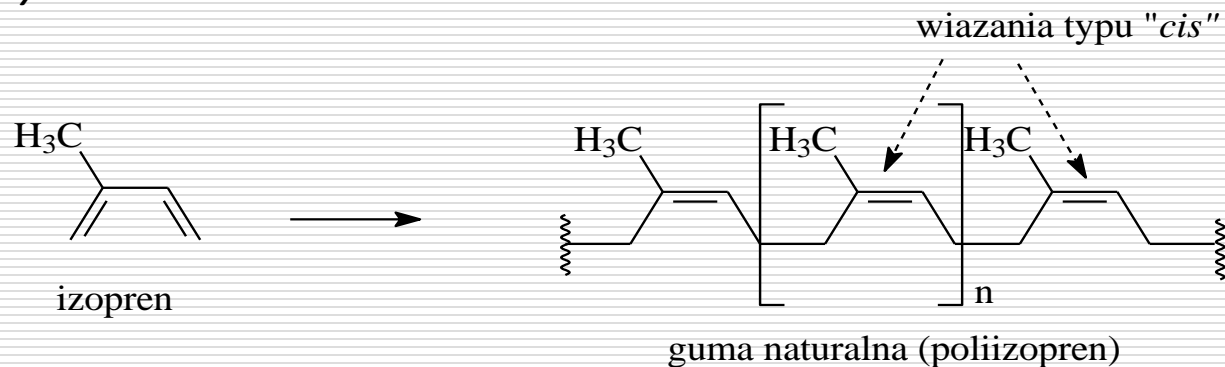
**Balata**

---

# KAUCZUK NATURALNY

Kauczuk naturalny pod względem chemicznym jest **cis-poliizoprenem**.

Źródłem naturalnego kauczuku jest drzewo *Hevea brasiliensis* oraz rośliny *Kok-saghyz*, *Krym-saghyz* i *Tan-saghyz*.



Jest otrzymywana z roślin należących do rodziny *Sapotacea* (sączyńcowatych) oraz z liści drzewa *Eukoma*.

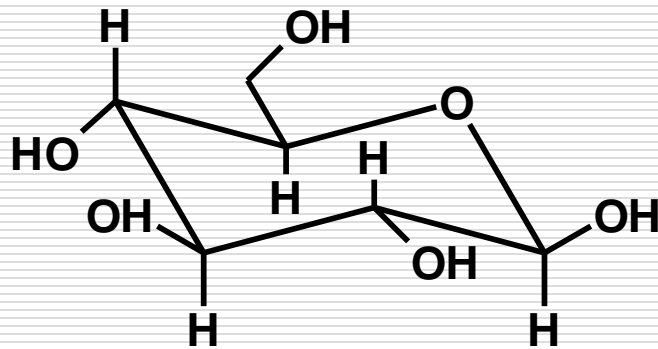
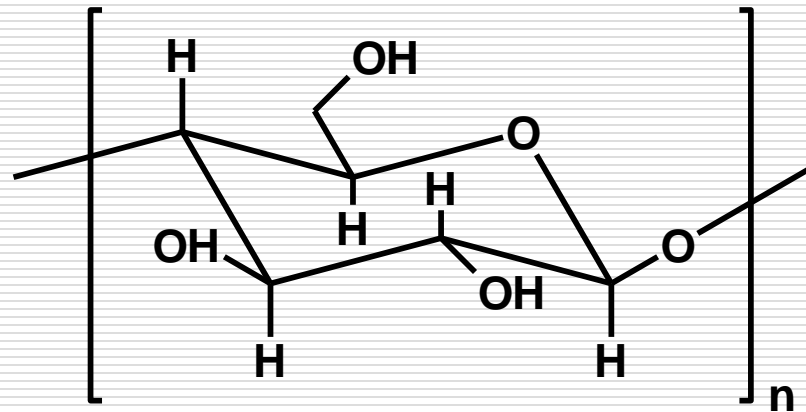
Jest to **trans-poliizopren**, czyli izomer kauczuku naturalnego.

## Gutaperka

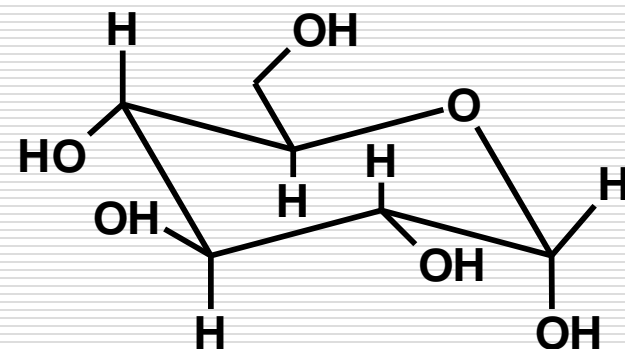
# POLISACHARYDY

## CELULOZA

Polimer liniowy o średnim stopniu polimeryzacji od 2000 do 6000 w zależności od pochodzenia (masa od 300 000 do 1 miliona u)



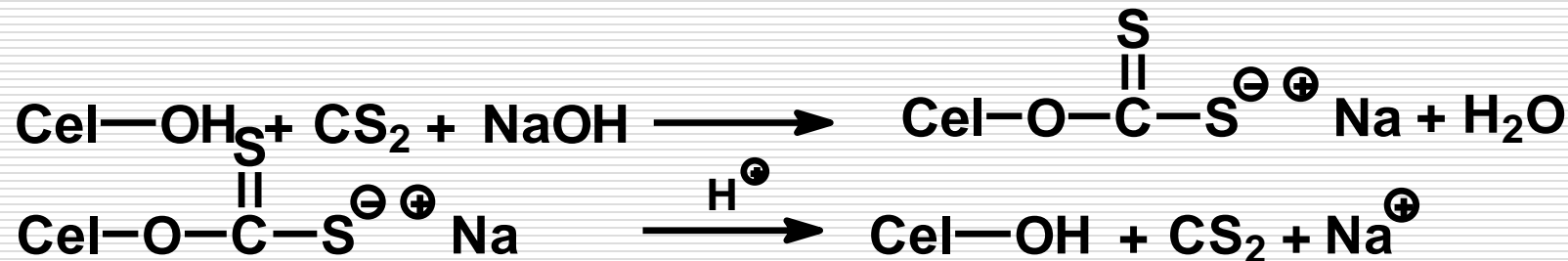
**β-D-glukoza**



**α-D-glukoza**

# POLISACHARYDY CELULOZA regenerowana

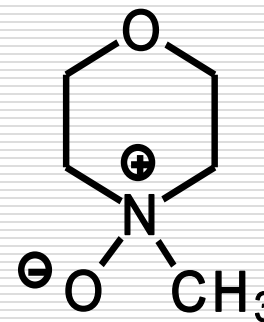
Najczęściej stosowaną metodą regeneracji jest **proces ksantogenianowy** lub **proces wiskozowy**.



**jedwab**  
**wiskozowy**

**celofan**

N-tlenek-N-metylomorfoliny  
(NMMO).



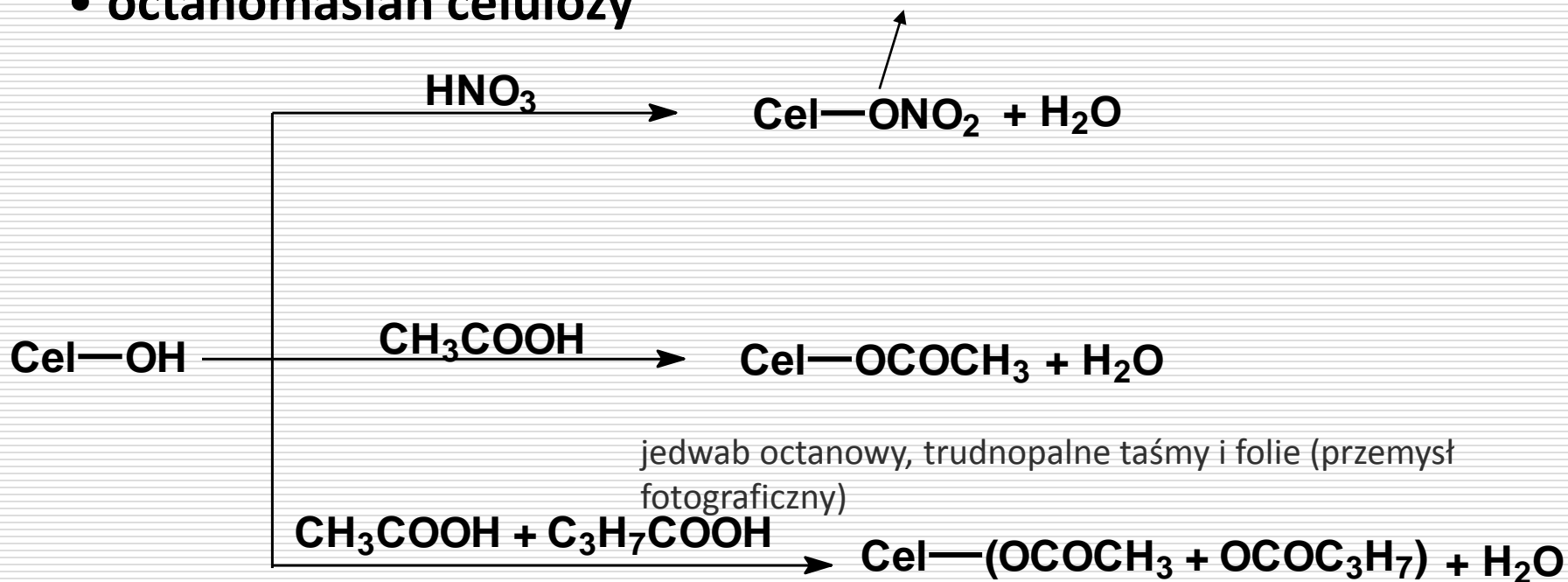
# POLISACHARYDY POCHODNE CELULOZY

## Estry i etery celulozy:

Najważniejszymi pod względem zastosowań praktycznych estrami celulozy są:

- azotan (CCN) - celulozoid
- octan (CA)
- octanomaślan celulozy

- lakiery, farby – celuloza zawierająca od 10-11% azotu (lakiery nitro),  
- środki wybuchowe ok. 13,5% azotu. Celuloza całkowicie znitrowana -14,4% azotu



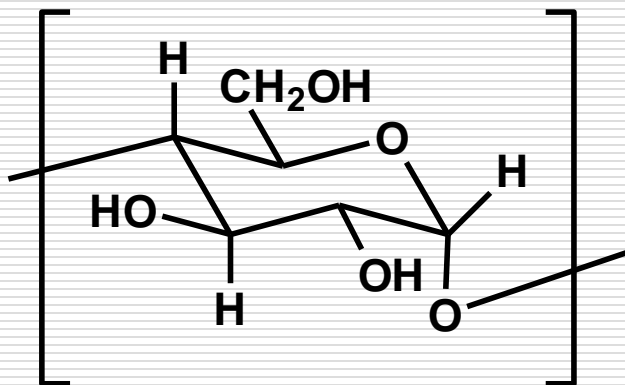
- metoksy celuloza

## Różnice:

- pierścienie glukozy są połączone ze sobą poprzez atomy węgla 1 i 4, tworzące raczej wiązania  $\alpha$  niż  $\beta$
- przy atomie węgla 6 występuje często rozgałęzienie łańcucha

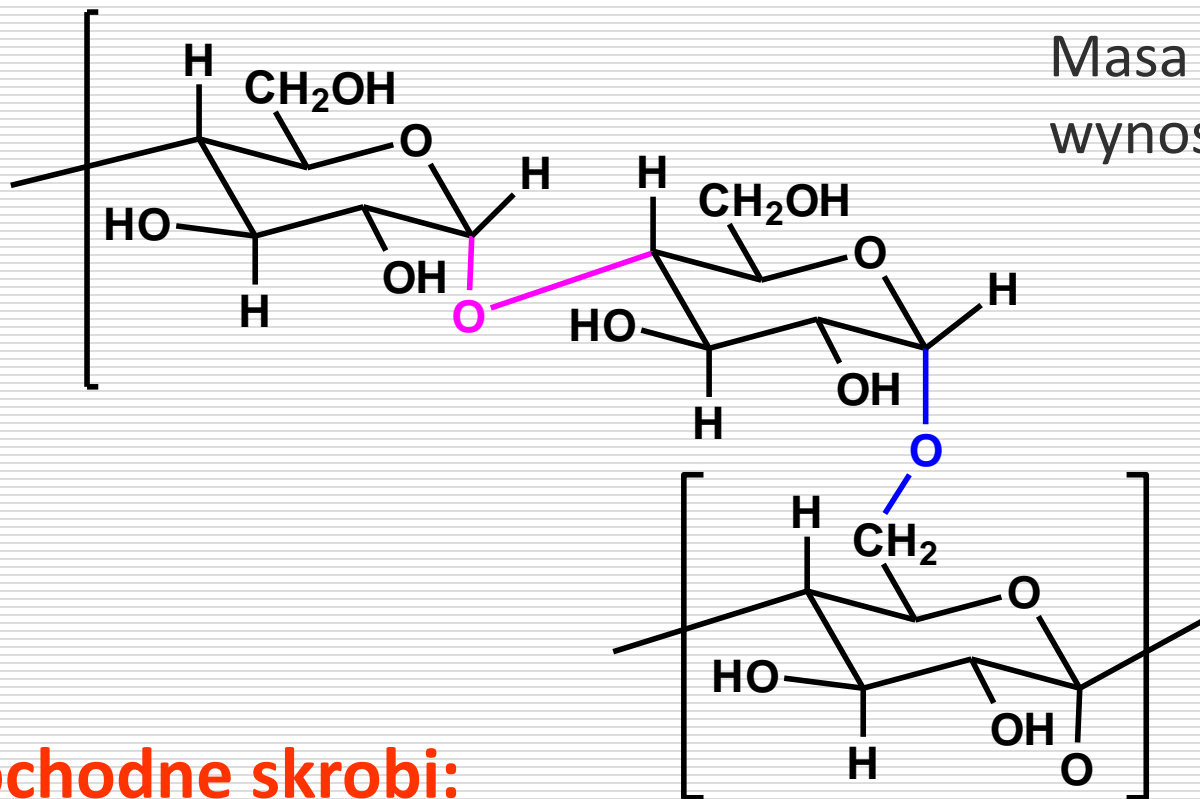
Skrobia składa się z dwóch polisacharydów: **amylozy** i **amylopektyny**

**Amyloza** ma strukturę głównie liniową:



Masa cząsteczkowa wynosi od ok. 30000u aż do 1 miliona u, granica zawiera się w przedziale od 200 000u do 300 000u

**Amylopektyna** jest bardzo rozgałęziona przy atomie węgla C6.

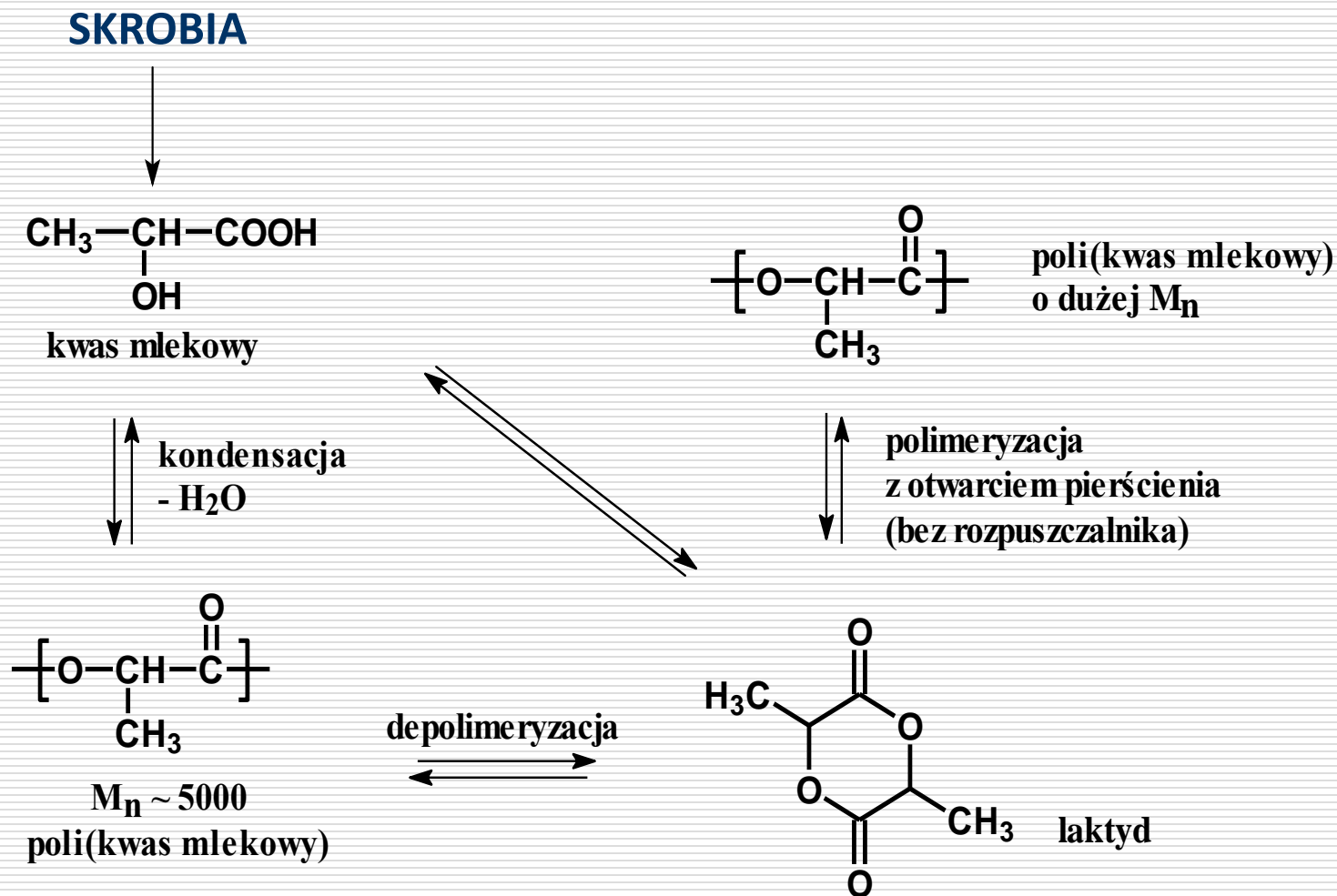


## Pochodne skrobi:

- azotan skrobi (środek wybuchowy)
- octan skrobi - tworzy przezroczyste błonki
- etery skrobi (eter allilowy i etery hydroksymetylowe)

# POLISACHARYDY **Pochodne skrobi:**

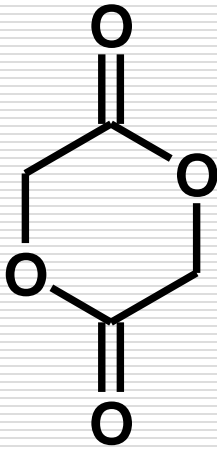
## Poli(kwas mlekowy), polilaktyd (PLA)



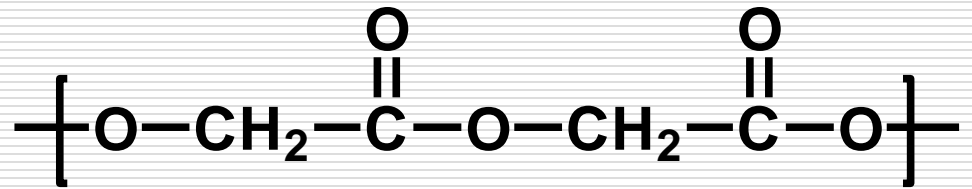
# POLISACHARYDY

---

## Poli(kwas glikolowy) PGA



glikolid



poli(kwas glikolowy) PGA  
poliglikolid

---

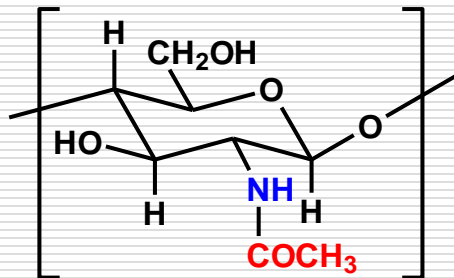
# POLISACHARYDY **Inne polisacharydy:**

## - glikogen

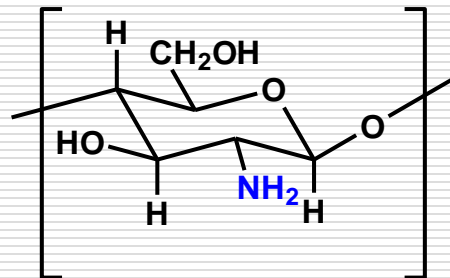
składa się wyłącznie z cząsteczek glukozy, zwany także skrobią zwierzęcą (strukturalne podobieństwo do amylopektyny).

- **dekstran** jest syntetyzowany z sacharozy lub skrobi przez bakterie, występują tu wiązania C1 z C3 i C6.

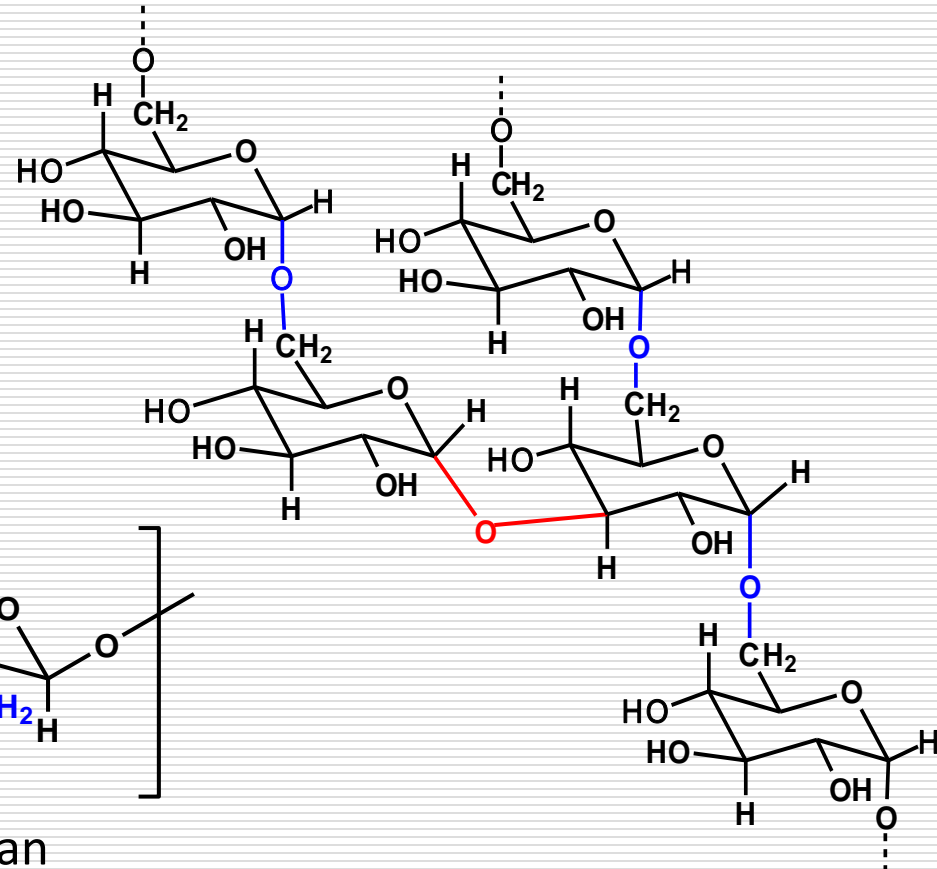
## - chityna



NaOH



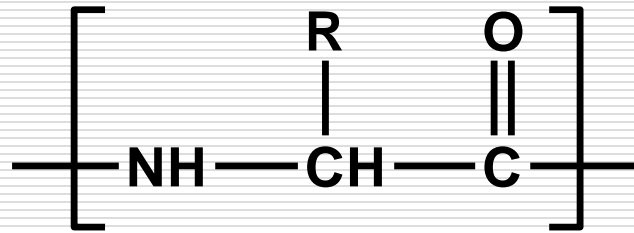
chitosan



# AMINOKWASY, PEPTYDY I BIAŁKA

---

**Białka** są poliamidami, których monomerami są  $\alpha$ -aminokwasy.



**Aminokwasy** mają trzy wspólne cechy:

- grupę aminową, która tworzy wiązanie peptydowe, znajdującą się zawsze przy węglu  $\alpha$  (z wyjątkiem glicyny, która nie zawiera centrum stereogenicznego),
  - wszystkie aminokwasy są optycznie czynne, mają konfigurację L - jak aldehyd glicerynowy,
  - wolne aminokwasy nie występują w postaci wolnych grup aminowych i karboksylowych), lecz występują jako bipolarne jony (tzw. jony obojnacze).
-

# AMINOKWASY, PEPTYDY I BIAŁKA

**Białka** dzielimy na:

-białka fibrylarne

-keratyna (włosy, paznokcie, pierze, róg),

-kolagen (tkanka łączna),

-fibriona (jedwab),

-miozyna (mięśnie)

-białka globularne

-enzymy

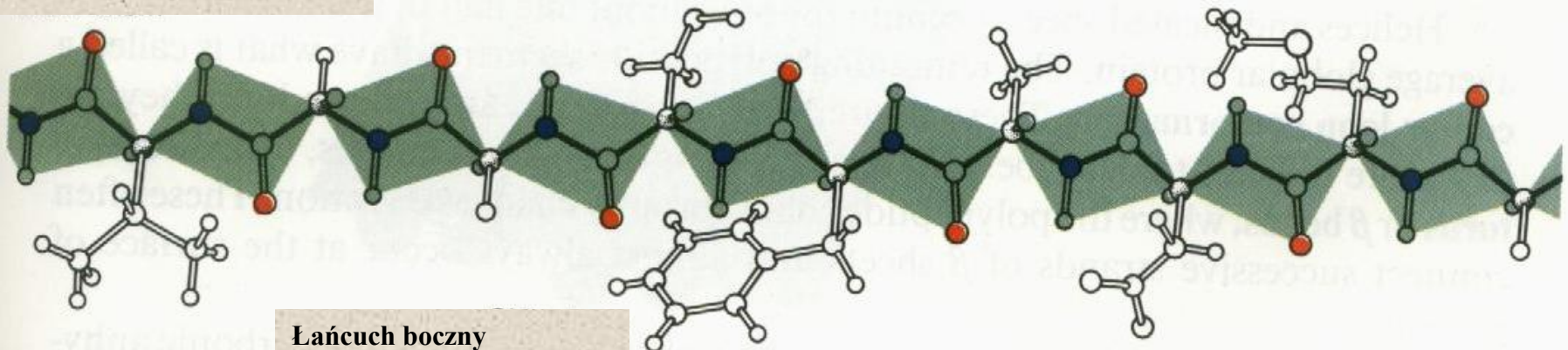
-wiele hormonów

-hemoglobina

-albumina jajka

## Pierwszorzędowa struktura białek

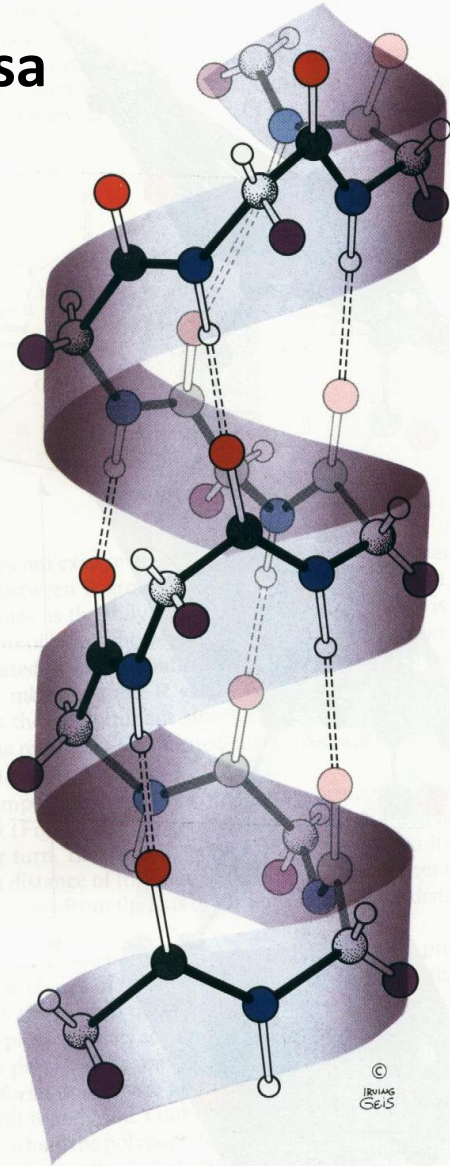
Łańcuch główny



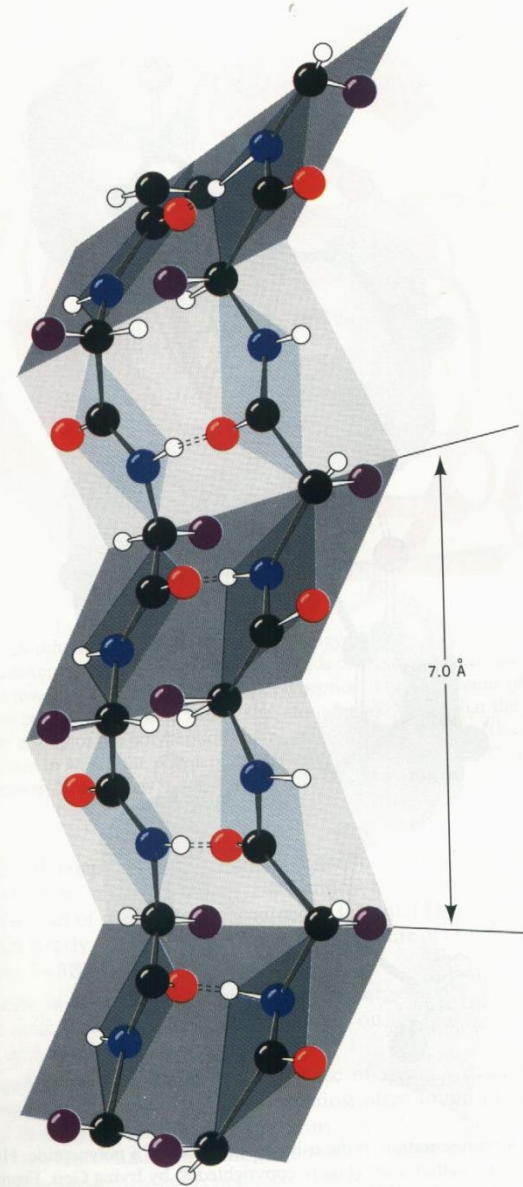
Łańcuch boczny

# Drugorzędowa struktura białek

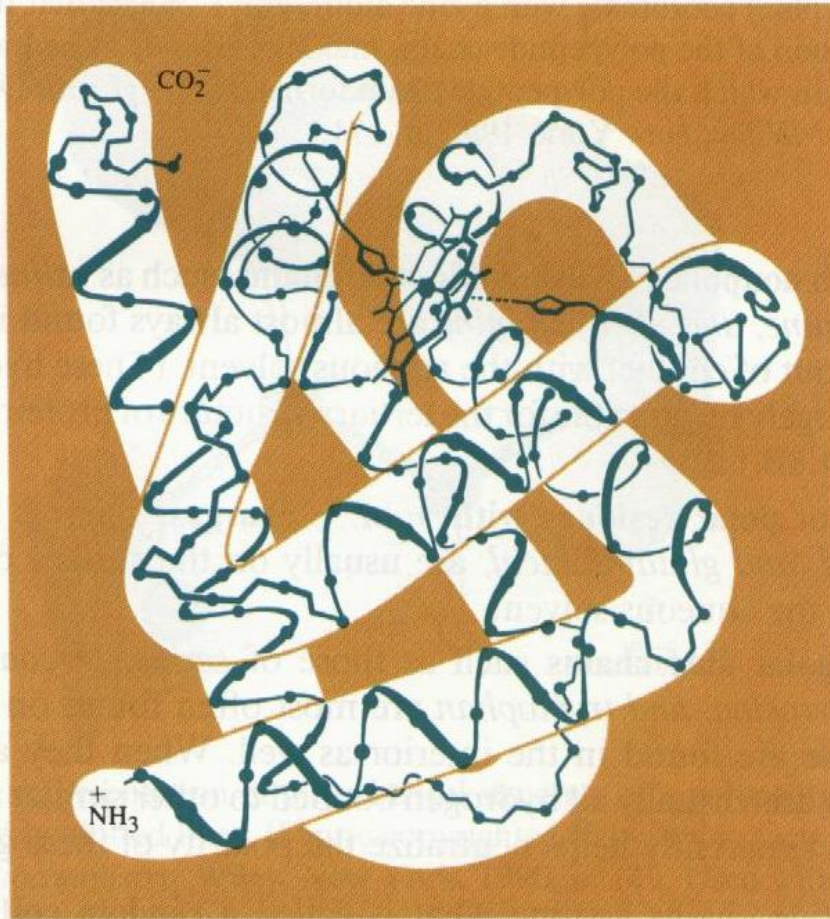
$\alpha$ -helisa



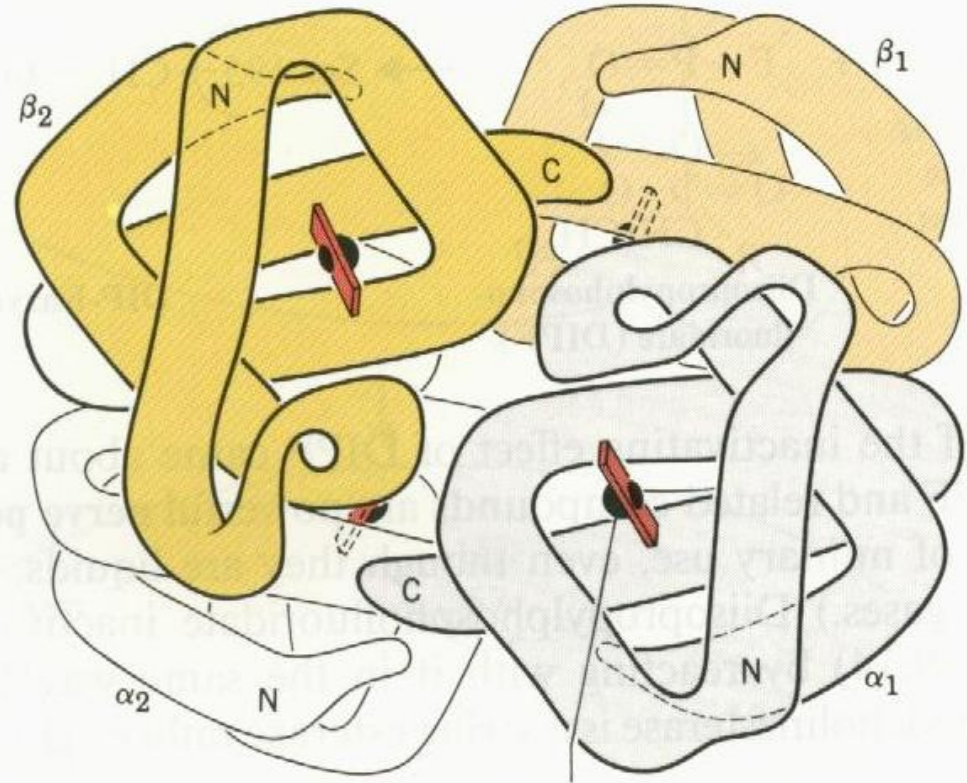
struktura fałdowa  
(harmonijkowa)  
albo też struktura  $\beta$ .



# Trzeciorzędowa struktura białek



mioglobina



Grupa prostetyczna

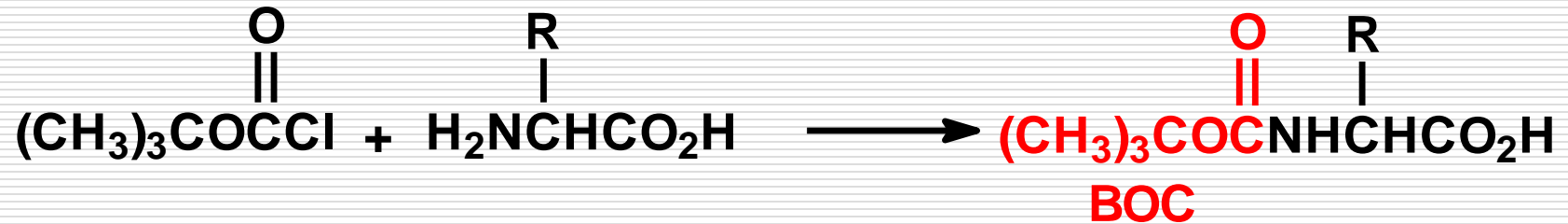
hemoglobina

# Czwartorzędowa struktura białek

# AMINOKWASY, PEPTYDY I BIAŁKA

---

## Synteza peptydów



## The Nobel Prize in Chemistry 1984

"for his development of methodology for  
chemical synthesis on a solid matrix"

**Robert Bruce Merrifield**

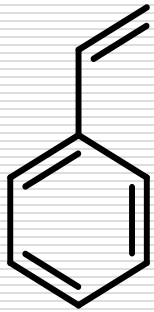
Rockefeller University, New York, NY, USA

---

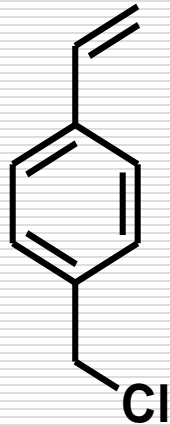
# AMINOKWASY, PEPTYDY I BIAŁKA

---

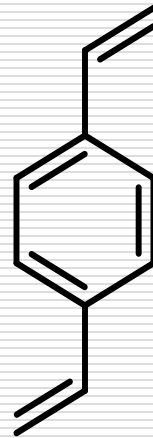
## Synteza peptydów metodą Merrifielda



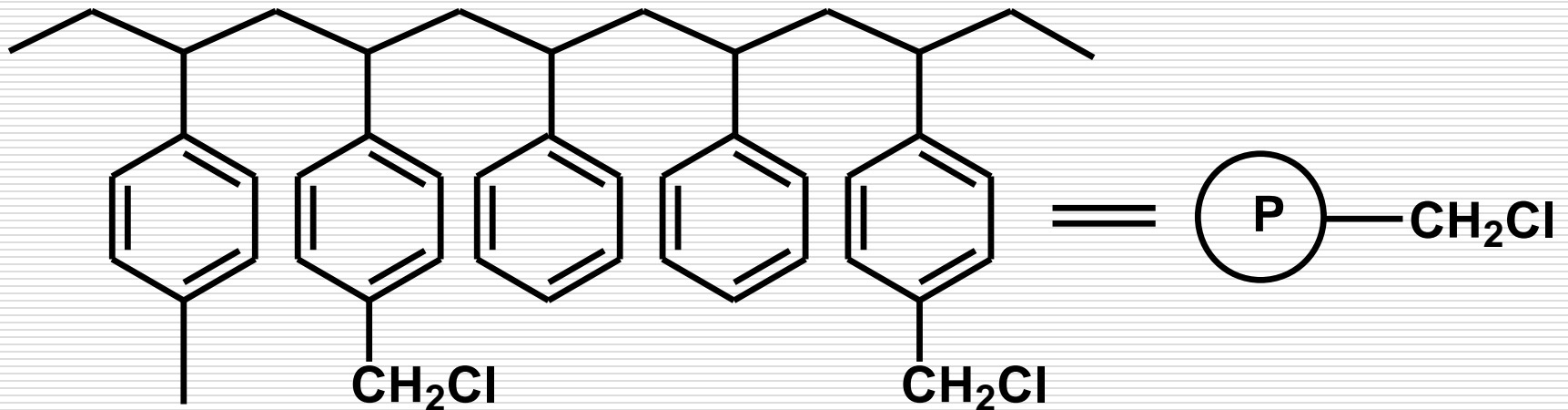
S



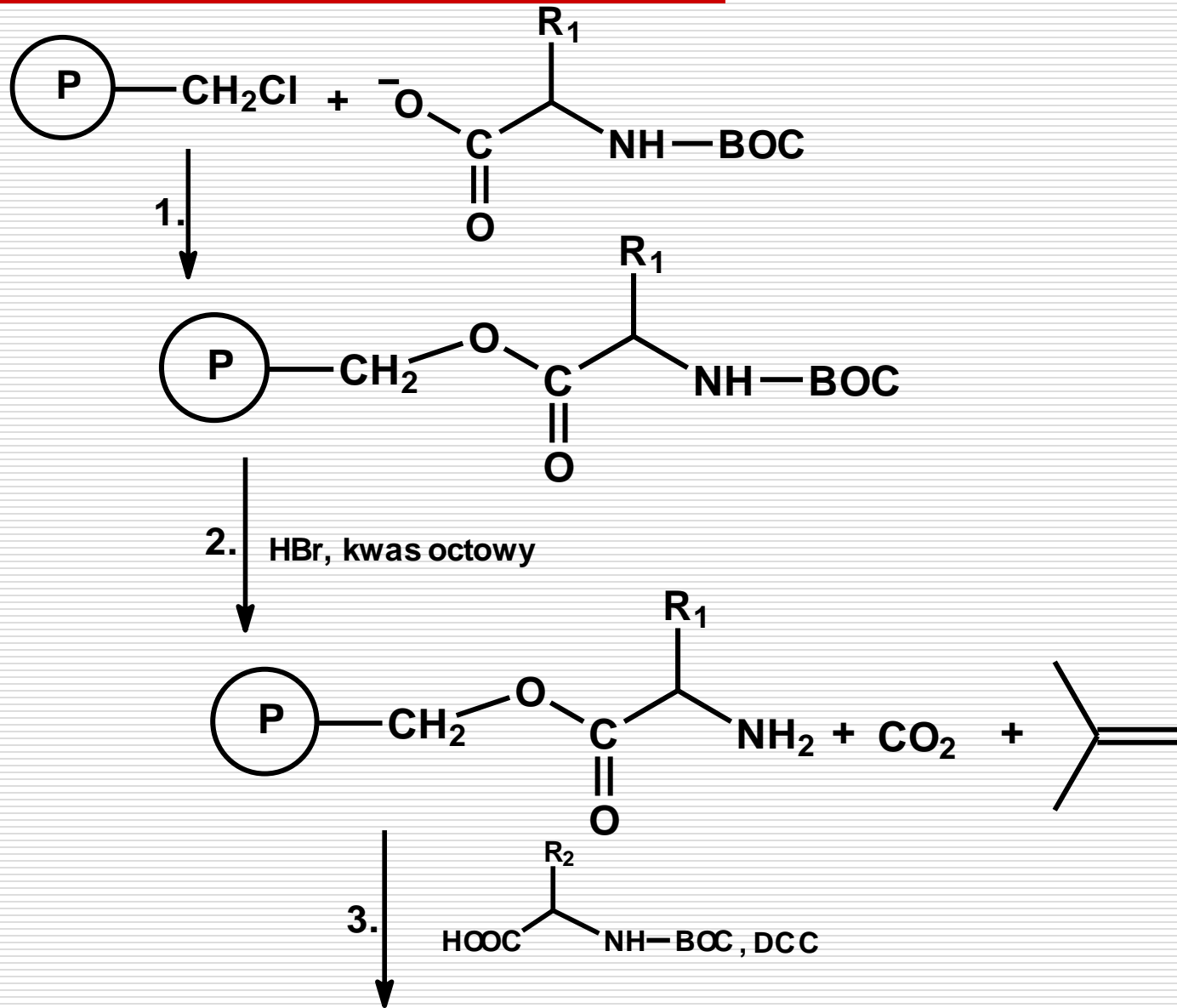
CMS



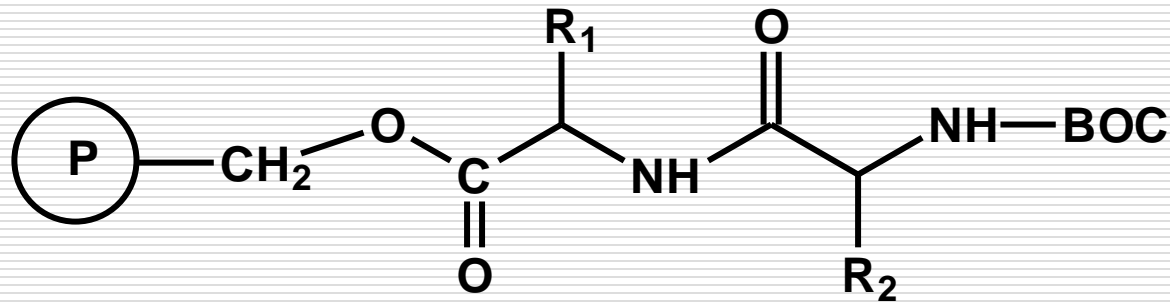
DVB



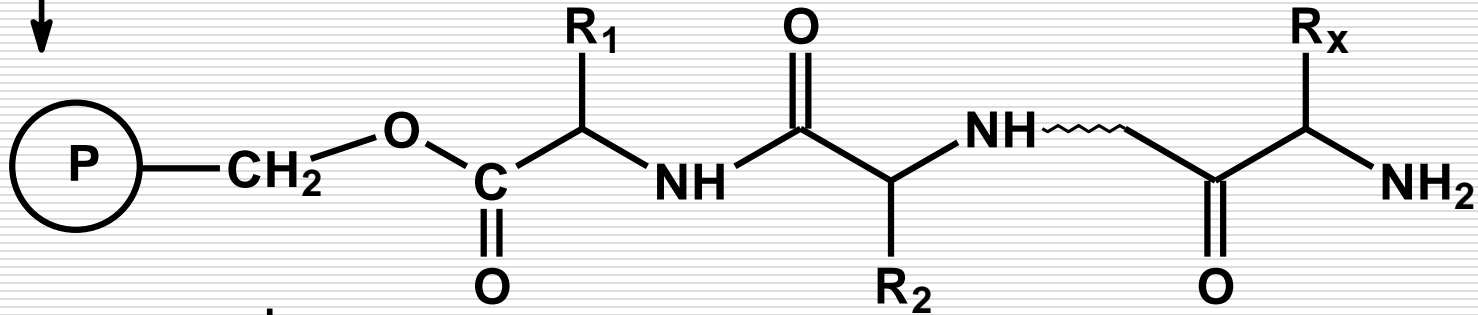
# Synteza peptydów



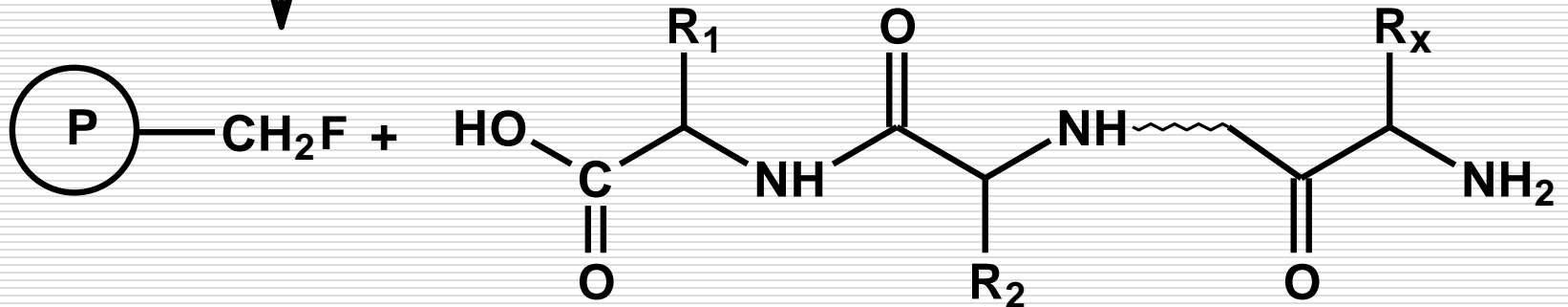
# Synteza peptydów



4. Powtórzenie



5. HF



# AMINOKWASY, PEPTYDY I BIAŁKA

---

## WEŁNA

Wełnę otrzymuje się głównie z runa owczego przez pranie mydłem alkalicznym.

## JEDWAB

Jedwab jest to wydzielina gąsienicy jedwabnika, powstaje w formie podwójnej nitki.

## KOLAGEN

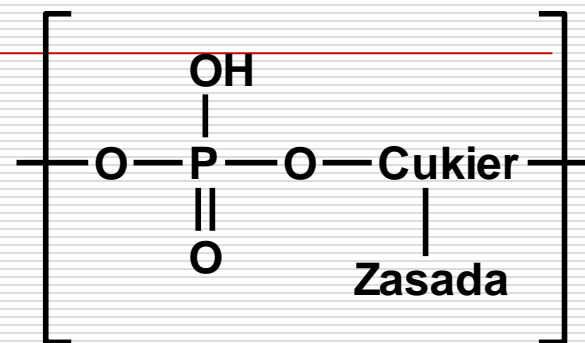
Główny składnik naskórka, skór surowych i skór wyprawionych przez działanie tanią lub solami metali ciężkich.

---

# KWASY NUKLEINOWE

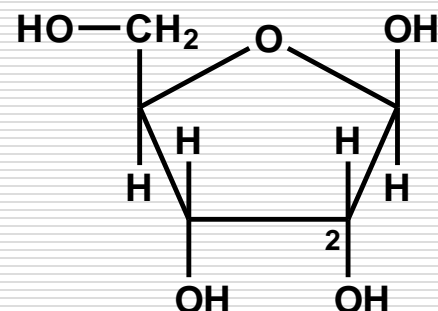
---

Podstawowe typy kwasów nukleinowych:



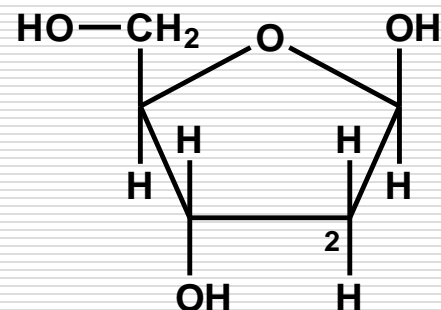
- zawierające D-rybozę

kwasy rybonukleinowe (RNA)



- zawierające D-2-deoksyrybozę

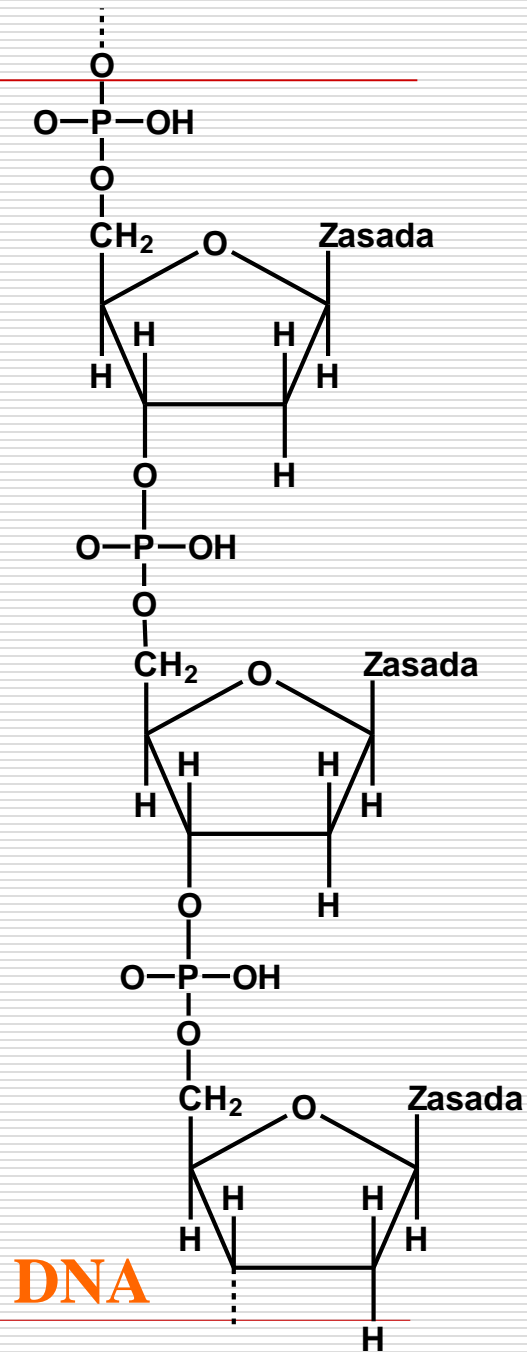
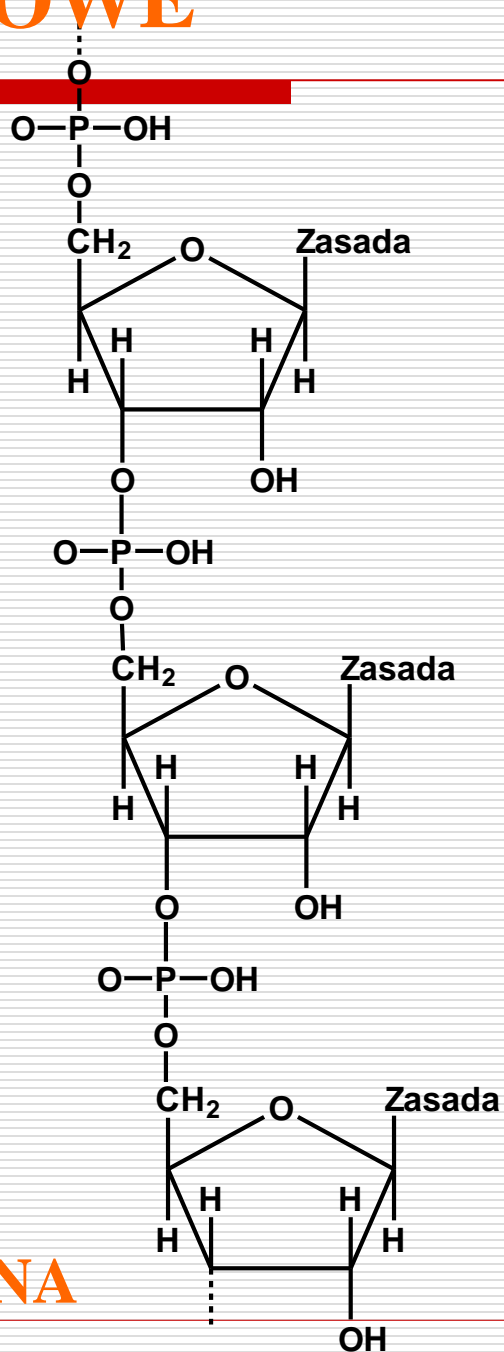
kwasy dezoksyrybonukleinowe (DNA)



# KWASY NUKLEINOWE

Zasady przyłączają się do atomu cukru C1 i powstaje w ten sposób **nukleozyd**.

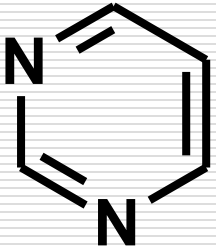
Ester kwasu fosforowego i nukleozydu zwany jest **nukleotydem**, stąd często kwasy nukleinowe zwane są **polinuklotydami**.



# KWASY NUKLEINOWE

Hereocykliczne zasady są pochodnymi:

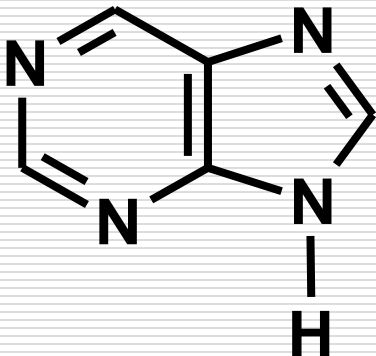
- **pirymidyny**



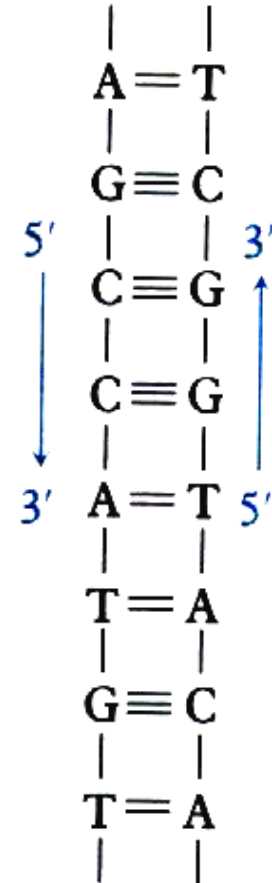
cytozyna, tymina w DNA

cytozyna i uracyl w RNA

- **puryny**



adenina i guanina



pary A = T tworzą dwa wiązania wodorowe

pary G ≡ C tworzą trzy wiązania wodorowe

# KWASY NUKLEINOWE

---

**REPLIKACJA PCR** (ang. polymerase chain reaction) łańcuchowa reakcja polimerazy - służy do amplifikacji (namnożenia) wybranego fragmentu DNA *in vitro*.

Reakcja prowadzona jest w termocyklerach, wymaga: termostabilnej polimerazy DNA (np. polimerazy Taq), wolnych trójfosforanów nukleotydów, jonów  $Mg^{2+}$  oraz primerów.

Primery (startery) są krótkimi (zazwyczaj 18-24 nukleotydów długości), jednoniciowymi fragmentami DNA, które łączą się z komplementarnym fragmentem DNA i umożliwiają polimerazie DNA rozpoczęcie reakcji.

Zastosowanie PCR:

- do wykrywania infekcji wirusowych, obecności wirusa HIV-1 we krwi pacjentów chorych na AIDS (lub podejrzewanych o chorobę);
  - do badania samoczynnie powstających nowotworów ludzkich, aby określić ewentualne zmiany w sekwencji genów kontrolujących wzrost i podział komórek,
  - przed przeszczepieniami, do określania typu genów, od których zależy układ zgodności tkankowej.
-

# KWASY NUKLEINOWE

---

Zsekwencjonowanie całego ludzkiego genomu w ramach Human Genome Project, pozwoliło na poznanie kilku milionów tzw. markerów DNA, które cechują się zmiennością (tzw. **polimorfizmem**) u poszczególnych osobników i są wykorzystywane m.in. w badaniach pokrewieństwa

**allele** - warianty polimorficzne określonych markerów DNA

**„DNA fingerprinting**

---

# Nowe perspektywiczne polimery specjalne

---

- ✓ polimery biodegradowalne
  - ✓ polimerowe tworzywa elektroprowadzące
  - ✓ wymienniacze jonowe
  - ✓ polimery termoodporne
  - ✓ inteligentne żele
-

---

**Unia Europejska** nakłada na państwa członkowskie wymóg odzysku lub usuwania odpadów, m.in. opakowań, zgodnie z zasadami ochrony środowiska i zdrowia ludzkiego.

**DYREKTYWA 94/62/EC**

**UE: 2001, Polska: 2007**

- Zapobieganie powstawaniu odpadów opakowaniowych
- Stosowanie w uzasadnionych przypadkach opakowań zwrotnych
- Odzyskiwanie z odpadów opakowaniowych energii lub użytecznych surowców
- Wprowadzenie wymagań ekologicznych dla opakowań  
**(zasadnicze wymagania)**
- Poziomy odzysku i recyklingu  
odzysk: 50-65%  
recykling: 25-45% (15% dla każdego materiału)

**DYREKTYWA 2004/12/EC**

**UE: 2008, Polska: 2014**

- **odzysk min. 60%;**
  - **recykling min. 55 – max. 80%**
    - ☐ szkło – 60%
    - ☐ papier tektura – 60%
    - ☐ metale – 50%
    - ☐ **tworzywa sztuczne – 22,5 %**
    - ☐ drewno – 15%
-

---

Zgodnie z wymaganiami ochrony środowiska, tworzywa sztuczne, metale, szkło i inne tworzywa opakowaniowe powinny być przydatne do przynajmniej jednej formy odzysku:

- **odzysku energii (WG EN 13431:2000)**
  - **recyklingu materiałowego i chemicznego (WG EN 13430:2000)**
  - **organicznego (biodegradacja i kompostowanie) - WG EN 13432:2000**
-

# Polimery biodegradowalne

---

Polimery degradowalne - ulegają destrukcji w środowisku - mogą podlegać: **foto-, termo-, chemo- i biodegradacji**.

**Fotodegradacja** zachodzi pod wpływem promieni UV, polega na wzbudzeniu reakcji rodnikowych, prowadzących do skracania łańcucha polimerowego.

**Chemiczna degradacja** polega na rozrywaniu wiązań łańcucha polimerowego i zmniejszaniu jego ciężaru cząsteczkowego.

**Degradacja biologiczna** polega na wykorzystaniu polimeru jako źródła energii i węgla dla organizmów degradujących

---

# Polimery biodegradowalne

---

## Biodegradacja

*Biodegradacja* - proces biochemiczny, w którym następuje rozkład tworzywa polimerowego pod wpływem mikroorganizmów (np. bakterii, grzybów, drożdży) w obecności wilgoci, promieni UV lub odpowiedniej temperatury środowiska.

Dwa rodzaje biodegradacji:

- biodegradacja całkowita - z wydzieleniem  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  i wody;
- biodegradacja częściowa - biorozkład – gdy rozkładowi ulega jeden ze składników tworzywa sztucznego.

Biodegradacja materiału opakowaniowego przebiega stopniowo. Jest zapoczątkowana degradacją polimeru, podczas której następuje skrócenie długości łańcucha i eliminowanie jego fragmentów.

Proces w sprzyjających warunkach jest zakończony określoną depolimeryzacją oraz wytworzeniem prostych związków chemicznych, które mogą stanowić materiał odżywczy dla mikroorganizmów.

---

# Polimery biodegradowalne

---

## Procesy biodegradacji polimerów

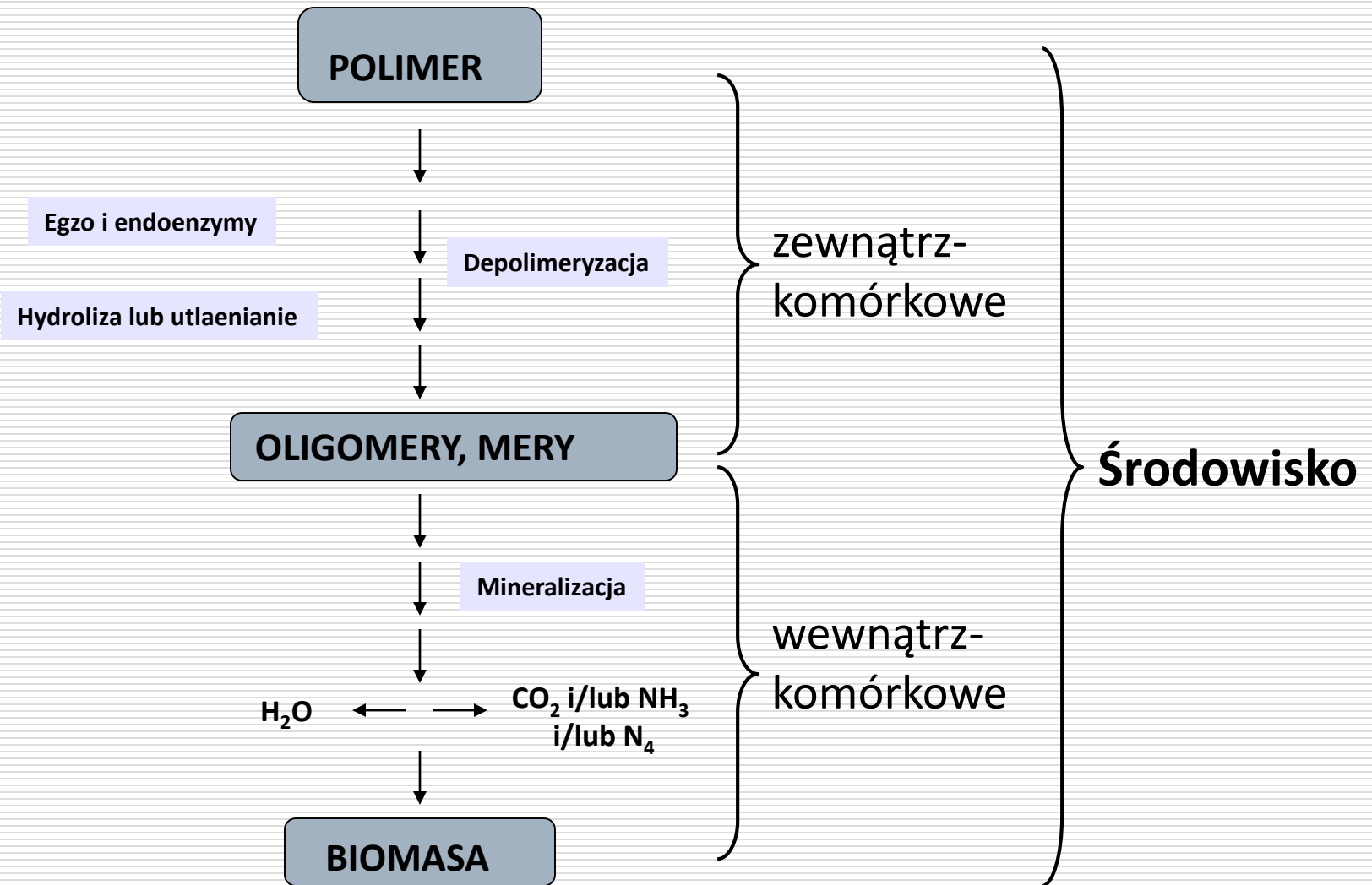
Procesy tlenowe (aerobowe)



Procesy beztlenowe (anaerobowe, gnilne)



# Polimery biodegradowalne



*Schemat biodegradacji polimerów*

# Polimery biodegradowalne

---

## Podział ze względu na biodegradację

- **stabilne**
  - **częściowo biorozkładalne**
  - **całkowicie biorozkładalne**
-

# Polimery biodegradowalne

---

## Podział ze względu na biodegradację

- **stabilne**

Polistyren (PS)

Polipropylen (PP)

Polietylen (PE, LHPE, DHPE)

Poli(chlorek winylu) (PVC)

- **częściowo biorozkładalne**

- mieszaniny polimerów syntetycznych z naturalnymi;
- kopolimery szczepione;

- **całkowicie biorozkładalne**

- polimery naturalne i modyfikowane polimery naturalne;
  - polimery syntetyczne zawierające w łańcuchu głównym grupy wrażliwe na enzymatyczny atak mikroorganizmów (np. **PLA**);
  - polimery mikrobiologiczne powstające w wyniku procesów biotechnologicznych (np. **PHAs**).
-

# Polimery biodegradowalne

---

## Podział ze względu na biodegradację

- **całkowicie biorozkładalne**

### **POLIMERY POCHODZENIA NATURALNEGO**

#### **PROTEINY:**

- kolagen
- kazeina
- gluten

#### **POLISACHARYDY**

- skrobia
  - celuloza
  - chitozan
  - glikogen
  - dekstran
-

# Polimery biodegradowalne

---

## POLIMERY SYNTETYCZNE

– polihydroksykwas PHA

Poli(kwas mlekowy), polilaktyd (PLA)

Poli(kwas glikolowy) PGA

Poli( $\epsilon$ -kaprolakton) PLC

Poli(alkohol winylowy) PVAL

Poliestroamidy

## POLIMERY MIKROBIOLOGICZNE

## ROŚLINY TRANSGENICZNE

---

# Polimery biodegradowalne

---

## Procesom biodegradacji w środowisku naturalnym sprzyjają:

- ✓ odpowiednia budowa chemiczna (obecność grup chemicznych podatnych na działanie enzymów, jak np. długość łańcucha, wiązania estrowe);
  - ✓ odpowiednia struktura fizyczna (duży udział fazy amorficznej, mały stopień krystaliczności);
  - ✓ zmniejszony ciężar cząsteczkowy (np. oligomery, im mniejsza masa cząsteczkowa - tym polimer szybciej ulega rozkładowi);
  - ✓ zwiększona chłonność wody polimeru (wówczas łatwiej przebiega transport enzymów);
  - ✓ brak wiązań sieciujących w polimerze;
-

# Polimerowe tworzywa elektroprowadzące

---

Układy elektroprowadzące:

- polimery zawierające układy sprzężonych wiązań podwójnych w łańcuchu głównym
  - polimery z atomami metalu w łańcuchu głównym,
  - polimery zawierające układy wiązań skumulowanych lub potrójnych w łańcuchu głównym
  - polimery zawierające heteroatomy w łańcuchu sprzężenia,
  - mieszaniny (kompozyty) polimerów z metalami,
  - polimery z przeniesieniem ładunku,
  - biologiczne polimery półprzewodnikowe
-

# Polimerowe tworzywa elektroprowadzące

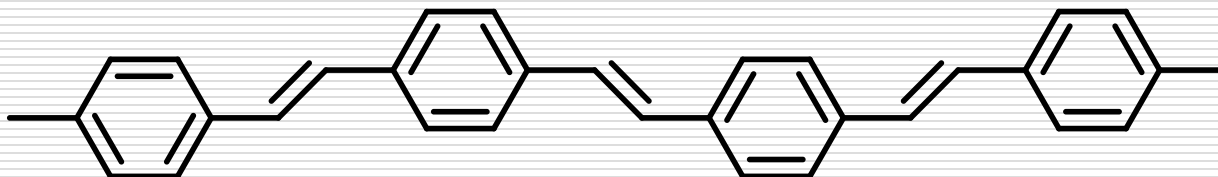
---



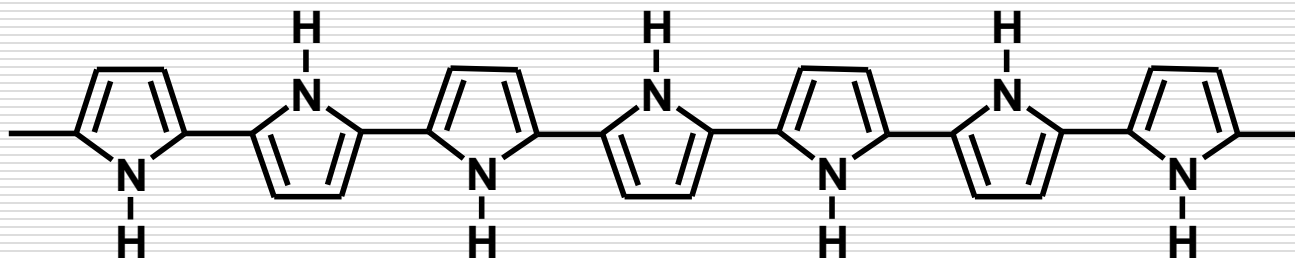
poliacetylen



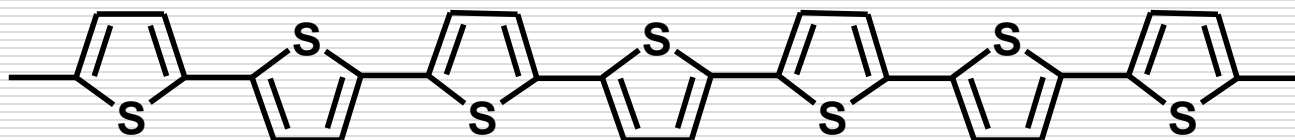
polifenylen



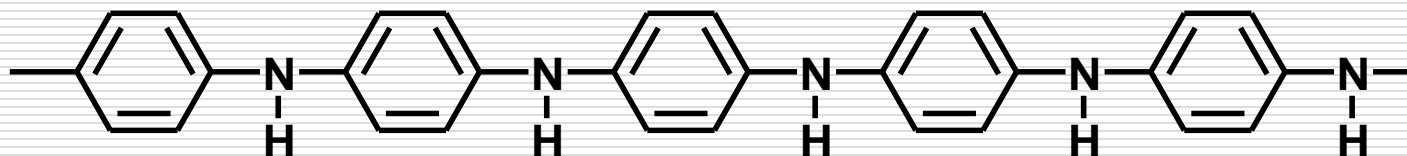
polifenylowinylen



polipirol



politiofen



polianilina

---

# POLIMERY JONOWE

---

Polimery jonowe są związkami wielkocząsteczkowymi, które zawierają w swych cząsteczkach jony metali lub nieorganiczne przeciwjony.

Wyróżniamy:

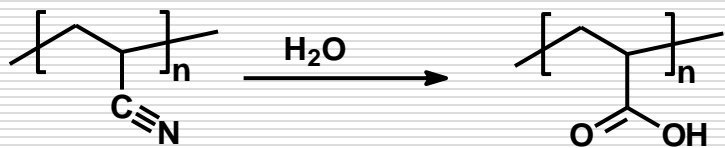
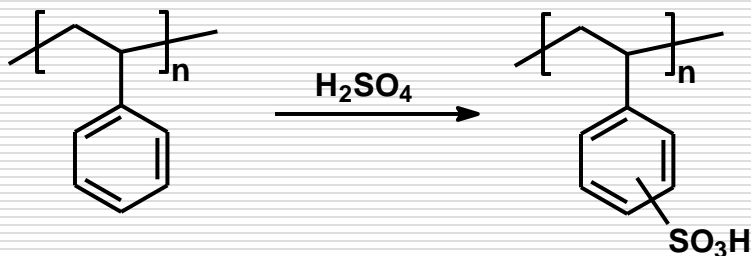
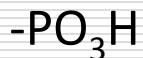
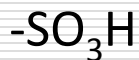
- żywice jonowymienne (jonity polimerowe),
  - jonomery,
  - joneny
  - chelatopolimery
  - membrany jonowymienne
-

# POLIMERY JONOWE

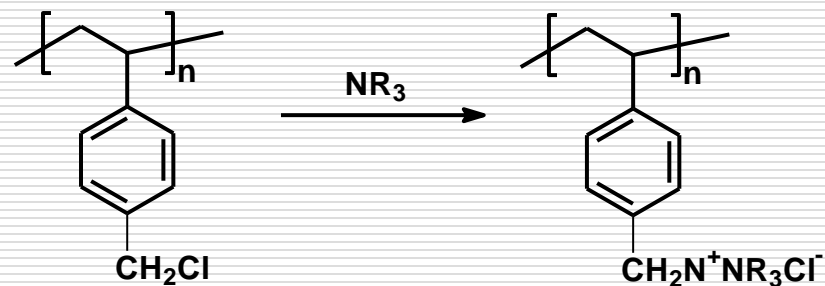
**Jonity** lub **wymieniacze jonowe** są to wielkocząsteczkowe związki o charakterze polielektrolitu, mające zdolność wymiany jonów.

Dzieli się je na **kationity** i **anionity**, biorąc za podstawę rodzaj wymienianych jonów.

## Kationity



## Anionity



aminoplasty,  
usieciowane winylopirydyny,

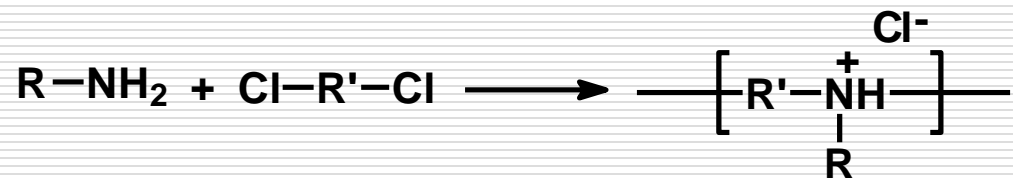
# POLIMERY JONOWE

---

**Jonomery** – polimery posiadające w swojej makrocząsteczce niewielką (do 8%) ilość ugrupowań jonowych, są częściowo lub całkowicie zobojętnionymi kopolimerami kwasowymi

Kopolimery kwasowe, w swojej strukturze zawierają hydrofobowe mery (np. etylenowe) i niewielką ilość (do 15%) kopolimeru kwasowego: kopolimer etylenu E i kwasu akrylowego AA (E/AA) lub kwasu metakrylowego MA E/MA. Znaczenie techniczne mają również jonomery olefinowe (styren), uretanowe i uretanowo-mocznikowe oraz inne.

**Jony** – polimery kationowe uzyskane z amin i dichlorków kwasowych, zawierają one grupy jonowe w łańcuchu głównym.



Otrzymano również polikarboksylany, znane jako chelatopolimery, które syntezuje się z kwasów dikarboksylowych i octanów metali dwuwartościowych.

---

# Polimery termoodporne (HT–high temperature)

---

Polimery, które w okresie długiego oddziaływania (np. 25 000h) temperatury od 170-180°C i większej nie ulegają degradacji oraz nie zmieniają kształtu i nie ulegają stopieniu przy krótkotrwałym ogrzewaniu w temperaturze 400°C.

Skrót	Nazwa	Nazwa handlowa
PEK/PEEK	polieteroeteroketon	Victrex, Ultrapek
PEI	poliimidoeter	Ultem
PES	polieterosulfon	Ultrason E, Victrex PES
PPS	poli(siarczek fenylenu)	Tedur, Supec, Forton
PSU	polisulfon	Radel, Udel, Ultrason S

---

# Inteligentne żele

---

**Żele** – to struktury polimerowe, które pęcznieją pod wpływem rozpuszczalników ( w tym wody – hydrożele)

Żele polimerowe, wykazują specyficzne właściwości reagowania na bodźce zewnętrzne, silnie reagują one np. na niewielkie zmiany temperatury, pH, ciśnienia, światła pola elektrycznego i magnetycznego oraz na specjalne bodźce chemiczne (np. glukozę)

**Smart Gel** – lepkosprężysty żel, który w temp. pok. jest lepki i sprężysty, twardnieje w temperaturze ciała ludzkiego.

Skład: poli(kwas akrylowy) (PAA) i kopolimer złożony z poli(tlenku propylenu) PPOX i poli(tlenku etylenu) PEO: sekwencja POE-PPOX-PEO.

Rozszerzanie się i kurczenie żeli umożliwia przemianę energii chemicznej lub elektrycznej w energię mechaniczną co stwarza potencjalne możliwości wykorzystania tych materiałów do wytwarzania sztucznych mięśni w konstrukcji robotów lub protez kończyn.

---

# Materiały metaliczne, stopy

---

**Metale** – pierwiastki chemiczne charakteryzujące się obecnością w sieci krystalicznej elektronów swobodnych (niezwiązanych).

Własności metali:

- połyskliwa, gładka powierzchnia w stanie stałym (bardziej reaktywne metale – powierzchnia pokryta warstwą tlenków),
  - ciągliwość i kowalność,
  - dobre przewodnictwo cieplne,
  - szybkie wypromieniowywanie ciepła,
  - bardzo dobre przewodnictwo elektryczne (wiązanie metaliczne),
  - skłonność do tworzenia związków chemicznych o właściwościach raczej zasadowych i nukleofilowych niż kwasowych i elektrofilowych,
  - stały stan skupienia (oprócz rtęci), tworzą tzw. kryształy metaliczne,
  - przeważnie wysoka temperatura topnienia,
  - bezwonność.
-

# Materiały metaliczne, stopy

---

Występują w postaci **rud**, które są przerabiane na czyste metale na drodze różnych procesów **metalurgicznych** (hutnictwo, metalurgia).

## Podział ze względu na własności i miejsce w układzie okresowym:

- metale alkaliczne
- metale ziem alkalicznych
- metale przejściowe
- metale ziem rzadkich.

## Podział ze względu na gęstość:

- metale lekkie (o ciężarze właściwym do  $4,5 \text{ g/cm}^3$ ) - glin, magnez, beryl, sód, potas
  - metale ciężkie.
    - metale kolorowe (np. miedź, cyna, ołów, cynk i inne) - stosowane do stopów (np. brązy, mosiądze, stopy łożyskowe),
    - metale szlachetne (wszystkie platynowce, srebro, złoto).
-

# Materiały metaliczne, stopy

---

Większość ciał stałych, a wśród nich metale, to ciała krystaliczne.

Wykazują uporządkowane rozmieszczenie składowych elementów fizycznych – atomów lub grup atomów w przestrzeni zgodnie z określonymi regułami.

**Monokryształy** - powstałe naturalnie bądź wytworzone sztucznie.

Krystalizują w trzech typach sieci: regularnej płasko centrowanej, regularnej przestrzennie centrowanej i heksagonalnej.

**Struktura polikrystaliczna** - złożona w wielkiej liczby kryształów, zwanych też ziarnami.

**Anizotropia** – zmiana właściwości kryształów wraz z kierunkiem badania, dotyczy właściwości fizycznych tj. optycznych, magnetycznych, cieplnych oraz właściwości chemicznych jak odporność korozyjna, szybkość rozpuszczania i własności mechaniczne, jak wytrzymałość, twardość, wydłużanie i inne.

**Izotropowe** właściwości kryształów: gęstość, temperatura topnienia, ciepło właściwe nie zależą od kierunku badania.

---

# Materiały metaliczne, stopy

---

**Stop**, mieszanina złożona z dwóch lub większej liczby pierwiastków, z których co najmniej jeden, użyty w przeważającej ilości, jest metalem.

- zawiera: metal podstawowy, dodatki stopowe, domieszki i zanieczyszczenia.
- wykonuje się w celu zmiany określonych własności metalu zasadniczego, np. polepszenia własności mechanicznych lub odlewniczych.
- można otrzymywać przez stopienie składników w piecu, metodą:
  - elektrolizy,
  - dyfuzji jednego składnika w drugi w stanie stałym lub przez spiekanie (spiek).

Podział w zależności od składnika głównego:

- stopy żelaza (stal, żeliwo i żelazostopy)
  - stopy metali nieżelaznych.
-

# Materiały metaliczne, stopy

---

## Podział stopów ze względu na główny składnik

### stopy aluminium:

- duraluminium
- magnal
- silumin
- aeral

### stopy magnezu

### stopy miedzi

- brąz
- fosfobrząz
- miedzionikiel
- miedź stopowa
- mosiądz
- spiż
- tombak

### stopy ołowiu

### stopy rtęci

- amalgamat

### stopy niklu

- monel
- cekasy
- inwar
- konstantan
- nikielina
- hipernik
- nowe srebro (alpaka, argentan)
- alni
- chromonikielina
- manganin
- melchior
- miedzionikiel
- stop K-42-B

### stopy żelaza z węglem

- stal
- staliwo
- żeliwo

### inne stopy

- wironit (kobaltowo-chromowy)
  - inmet
-

# Materiały metaliczne, stopy

## Stopy żelaza z węglem

Węgiel może występować w nich w postaci węgla czystego – **grafitu** lub węglika żelaza  $\text{Fe}_3\text{C}$  zwanego **cementytem**.

Stopy zawierające poniżej 2,11% (wg norm polskich zaś europejskich 1,75%) węgla to **stale** lub **staliwo**, a powyżej tej zawartości to **żeliwo**.

**ferryt** - poniżej 0,0218% C, stal  $\alpha$ .

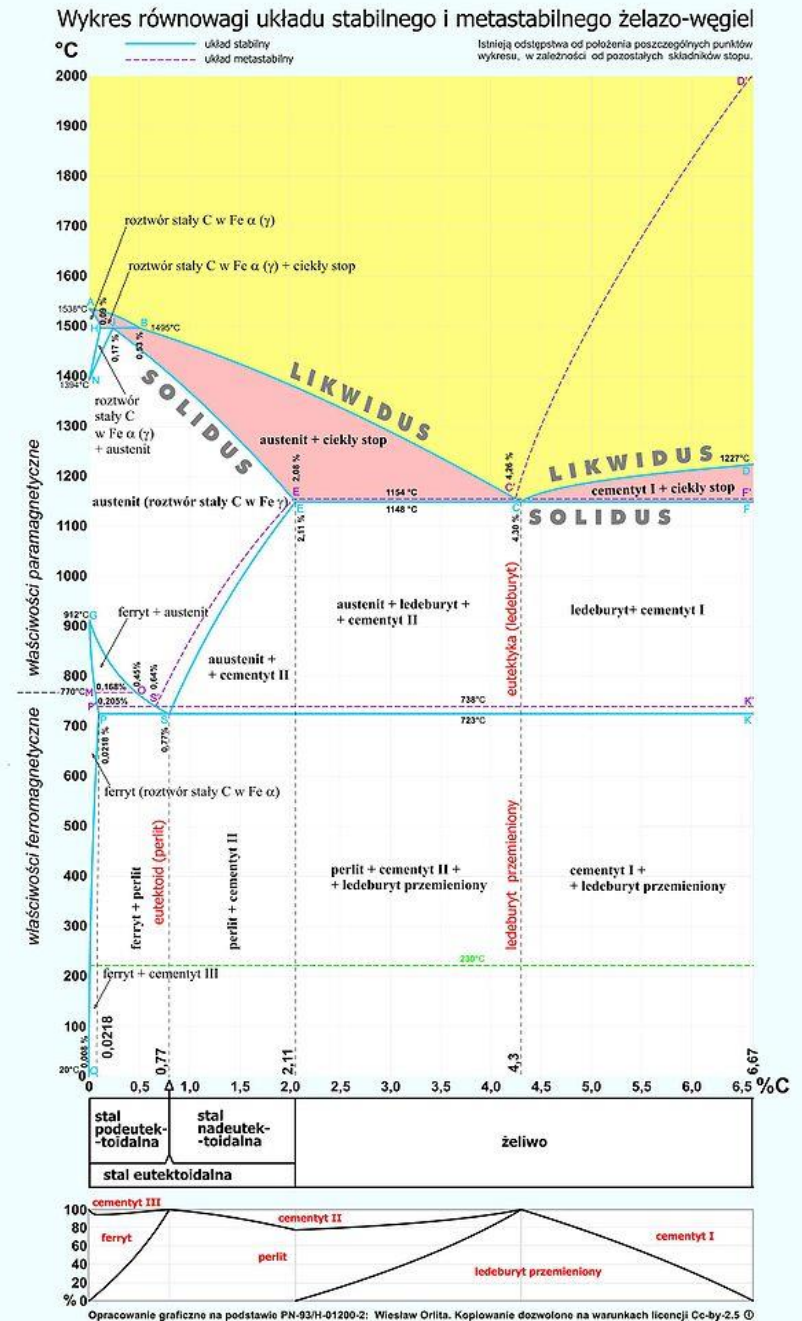
**perlit** - miesz. ferrytu i cementytu, 0,77% C

**ledeburyt** - 4,3% C,

**stopy podeutektoidalne** - 0,0218% a 0,77% C.

**stale nadeutektoidalne** - 0,77% do 2,11% C

powyżej 2,11% - **żeliwo**.



# Materiały metaliczne, stopy

---

## Podział stopów ze względu na zastosowanie

- stop Devardy
  - stop drukarski
  - stopy łożyskowe
  - stopy niskotopliwe
    - stop Lichtenberga
    - stop Lipowitza
    - stop Newtona
    - stop Rosego
    - stop Wooda
  - stopy odlewnicze
  - stopy czcionkowe
  - stop lutowniczy
-

# Materiały ceramiczne

---

**Ceramika** – tworzywa i wyroby otrzymywane w wyniku **wypalenia** odpowiednio uformowanej **gliny (iły)** - definicja tradycyjna

Nazwa tych wyrobów wywodzi się z greckiego określenia *κεραμικός* (*keramikos*), które pochodzi z kolei od słowa *κεραμος* (*keramos* – ziemia, glina).

Wszystkie **tworzywa i wyroby nieorganiczno-niemetaliczne**, w trakcie otrzymywania których istotnym procesem jest **obróbka cieplna**, np. spiekanie lub prażenie.

---

# Materiały ceramiczne

---

## Produkcja wyrobów ceramicznych

- dokładne wymieszanie odpowiednich surowców
    - naturalnych – gliny, skalenie, kwarc, kaolin;
    - występujących w przyrodzie lub otrzymywanych syntetycznie związków chemicznych – tlenki, krzemiany, krzemki, azotki, węgliki, siarczki, borki pierwiastków chemicznych.
  - Dodatki:
    - materiały schudzające (piasek, zmielona cegła, zmielone stłuczki wyrobów ceramicznych) materiały te zapobiegają zniekształceniu i pękaniu wyrobów podczas ich wypalania
    - topniki (skalenie, kreda, nisko topliwe związki sodu) - ułatwiają zagęszczenie masy podczas wypalania.
  - formowanie,
  - suszenie,
  - wypalenie (jednokrotne lub wielokrotne).
    - w piecach: tunelowych, komorowych (ceramika budowlana, sanitarna itp.)
    - w piecach grafitowych i innych (ceramika specjalna).
-

# Materiały ceramiczne

---

Temperatura wypalania od 900°C (**ceramika budowlana**) do 2000°C (**ceramika węglkowa**).

W wysokich temperaturach następuje spiekanie, w wyniku którego otrzymuje się **czerep** o pożądanej gęstości, znacznie mniejszej od gęstości surowca, ze względu na usunięcie wody podczas obróbki termicznej. Niektóre wyroby ceramiczne po wypaleniu pokrywa się **szklivem** (**szkliwo ceramiczne** – polewa nakładana w postaci cienkiej powłoki - przez zanurzenie, natrysk lub polanie. Po wypaleniu jej w temperaturze powyżej 600°C, składniki topią się "oblewając" wyrób ceramiczny).

## Zastosowanie w różnych dziedzinach gospodarki

- ❖ w budownictwie
  - ❖ ceramika sanitarna
  - ❖ ceramika artystyczna
  - ❖ ceramika przemysłowa
-

# Materiały ceramiczne

---

## ❖ w budownictwie

### Wyroby o czerepie porowatym (nasiąkliwość wagowa waha się od 6% do 22%)

- wyroby ceglarskie, czyli cegły, pustaki ścienne i stropowe, dachówki, sączki drenarskie itp.;
  - wyroby glazurowane (**glazura** - cienka powłoka ze szkliwa nakładana na wyroby ceramiczne dla nadania im walorów dekoracyjnych, trwałości i zabezpieczenia przed przenikaniem wody. Stosowana do pokrywania płytek ceramicznych, cegieł, kafli piecowych, naczyń itp.
  - wyroby ogniotrwałe – np. wyroby szamotowe, krzemionkowe, termalitowe.
-

# Materiały ceramiczne

---

## ❖ w budownictwie cd.

### Wyroby o czerepie zwartym (o nasiąkliwości wagowej do 6%)

- cegły i kształtki klinkierowe, terakota, płytki posadzkowe, wyroby kamionkowe.
- ceramika półszlachetna – wyroby fajansowe, porcelanowe, porcelitowe i z majoliki.

### **Podział ze względu na przeznaczenie:**

- ✓ elementy do budowy ścian: cegły, pustaki, nadproża
  - ✓ elementy do budowy stropów – pustaki i belki
  - ✓ dachówki i akcesoria dachowe
  - ✓ rurki drenarskie
  - ✓ pozostałe wyroby
-

# Materiały ceramiczne

---

❖ **ceramika sanitarna** to ogół sprzętów potrzebnych do otrzymania higieny

Pojęciem ceramiki sanitarnej rozumiane są także sprzęty wykonane z tworzyw sztucznych, szkła, stali, granitu, oraz różnego rodzaju kompozytów.

- umywalki
  - półpostumenty i postumenty pod umywalki
  - sedesy
  - bidety
  - pisuary
  - zlewozmywaki
  - wanny
  - brodziki
  - kabiny prysznicowe
  - armaturę
-

# Materiały ceramiczne, szkło

---

## ❖ ceramika artystyczna

### W zależności od użytych surowców podział na:

- **wyroby garncarskie** - wytwarzane z gliny i wypalane w temperaturze 920÷960°C.
  - **wyroby fajansowe** - wypalanie w temp. ok. 1000°C z mieszaniny gliny, kwarcu, kaolinu, skaleni, margla, kredy i dolomitu, z domieszkami substancji szklistych.
  - **wyroby kamionkowe** - wytwarzane są z kamionki – ceramicznego materiału o dużej zawartości kwarcytu i skaleni, z dodatkiem tworzącego szklistą powłokę NaCl.
  - **wyroby porcelanowe** – Porcelana to biały, pokryty szkliwem materiał ceramiczny. Zwykle zawiera 50% kaolinu, 25% skaleni i 25% kwarcu.
  - **wyroby porcelitowe** - Porcelit to materiał pośredni pomiędzy fajansem a porcelaną (głina z niewielkim dodatkiem kaolinu). Wypalany jest w temperaturze ok. 1300°C.
-

# Materiały ceramiczne, szkło

---

❖ ceramika artystyczna cd.

**Wyroby ceramiki artystycznej to:**

**a/ ceramika użytkowa** ( miski; tacki; patery; talerze; pojemniki; filiżanki; kubki; kufle; kielichy; serwisy deserowe i obiadowe; popielniczki i inne

**b/ ceramika dekoracyjna** (galanteria; miniatutki; figurki; maski; biżuteria; ozdoby choinkowe; ogrodowe; dachowe; rekwizyty; rzeźby)

**c/ ceramika reklamowa**

**d/ ceramika pamiątkowa**

---

# Materiały ceramiczne, szkło

---

## ❖ ceramika przemysłowa

### 1. ceramiczne wyroby ogniotrwałe

Wyroby o ogniotrwałości zwykłej nie niższej niż 1500°C.

Zwykle również odporne na działanie związków chemicznych i gwałtowne zmiany temperatur, w postaci cegieł lub płytek.

Produkowane są z naturalnych surowców mineralnych zawierających związki chemiczne o wysokiej temperaturze topnienia (np. tlenek magnezu, dwutlenek krzemu, trójtlenek glinu). Do wyrobu wyrobów ceramiki ogniotrwałej o specjalnym przeznaczeniu używa się także syntetycznych surowców (np. borków, azotków i węglików glinu, krzemu i cyrkonu).

Wyroby ceramiki ogniotrwałej mają bardzo różnicowaną porowatość – zwarte: poniżej 3%, o niskiej zwartości: powyżej 45%.

---

## 1. ceramiczne wyroby ogniotrwałe cd.

- **wyroby krzemianowe** (z czystego krystalicznego kwarcu, kwarcytów krystalicznych i skrytokrystalicznych oraz piasków kwarcowych, wypalanych w temperaturze 1450°C). Zastosowanie: ściany pieców szklarskich; ściany komór koksowniczych; sklepienia pieców Martenowskich.
  - **wyroby szamotowe** (z gliny, kaolinów, łupków i glin ogniotrwałych). Suszone, a następnie wypalane w temperaturze 1400°C. Zastosowanie: piece ceramiczne; szklarskie; paleniska kotłowe; wielkie piece.
  - **wyroby magnezowe** (ze spieczonego magnezytu z dodatkiem spoiwa organicznego. Wypalane w temperaturze 1400÷1600°C). Zastosowanie: piece Martenowskie; piece elektryczne.
-

## 1. ceramiczne wyroby ogniotrwale cd.

- **wyroby dolomitowe** (z wypalonego dolomitu stabilizowanego specjalnymi dodatkami lub spoiwem organicznym w temperaturze 1550°C)
- **wyroby chromitowe** (z mieszaniny chromitu i magnezytu z dodatkiem spoiwa organicznego). Zastosowanie: piece ceramiczne; cementowe; rozdzielanie wymurówki kwaśnej od zasadowej.
- **wyroby węglowe** (z węgla krzemowego z grafitem). Zastosowanie: tygle grafitowe do wytapiania stali i metali kolorowych; dolne części wielkich pieców.

dolomit

chromit

magnezyt

---

## 2. elektroceramika (materiały i wyroby ceramiczne stosowane w elektrotechnice, elektronice i elektrotermii ze względu na ich właściwości)

- o **ceramika steatytowa** (z gliny, magnezytu i talku).  
Zastosowanie: elementy konstrukcyjne; izolacyjne; dielektryki ceramiczne I typu.
  - o **porcelana elektrotechniczna** (z kaolinu z domieszką plastycznej gliny, drobno zmielonego kwarcu, korundu i skalenia). Porcelana twarda, biała lub kremowobiała, o dokładnie spieczonym czerepie. Zastosowanie: izolatory nisko- i wysokonapięciowe dla prądów małej częstotliwości (liniowe, wiszące, przepustowe, pniowe, wsporcze, przemysłowe).
  - o **ceramika PZT** (ze spieków tytanu i cyrkonianu ołowu). Właściwości zależą od techniki polaryzowania próbek. Zastosowanie: przetworniki piezoelektryczne; rezonatory generujące ultradźwięki.
-

## 2. elektroceramika cd.

**Ze względu na zachowanie materiału rozróżniamy:**

### **a/ dielektryki ceramiczne I typu**

Materiały o strukturze polikrystalicznej uzyskanej przez spieczenie proszków. Pod nazwą dielektryki rozumie się potocznie materiały elektroizolacyjne I typu. Zastosowanie: kondensatory niskonapięciowe, obwody rezonansowe, kompensacja cieplna obwodów radiotechnicznych, kondensatory wysokonapięciowe, kondensatory mocy, kondensatory impulsowe o małych pojemnościach.

### **b/ dielektryki II typu**

Elektroizolacyjne materiały ceramiczne o nieliniowej zależności polaryzacji od natężenia pola elektrycznego. Oparte są na materiałach ferroelektrycznych o dużej przenikalności elektrycznej.

### **c/ wyroby optoelektroniczne**

Przezroczyste spieki lub warstwy ferroelektryczne. Po przyłożeniu pola elektrycznego materiał staje się mętny i ponownie staje się przezroczysty dopiero po spięciu na krótko układu elektrycznego.

Zastosowanie: modulacja światła, szybkie przełączanie sygnałów, wykonywanie wskaźników, wykonywanie elementów pamięci, wykonywanie osłon światłoszczelnych.

---

## 2. elektroceramika cd.

### **d/ piezoelektryki**

Materiały ceramiczne wykazujące efekt piezoelektryczny, zwane także PZT. Są wykorzystywane do przetwarzania napięć i impulsów mechanicznych w elektryczne i odwrotnie.

Ceramika piezoelektryczna to materiał drobnokrystaliczny, złożony z kryształów ferroelektrycznych, które mają strukturę domenową o określonych kierunkach polaryzacji. Zastosowanie: nadajniki i odbiorniki dźwięku i ultradźwięków (aparaty słuchowe, mikropompy medyczne, głośniki wysokich częstotliwości, hydrolokatory, płuczki ultradźwiękowe, mikrofony i hydrofony); przetworniki piezoelektryczne w liniach opóźniających i filtrach urządzeń elektronicznych; czujniki ciśnienia, wilgotności, temperatury, akcelerometry; detonatory i zapalniki ładunków wybuchowych, zapalarki do gazu.

---

**3. bioceramika** – materiały ceramiczne przeznaczone do wyrobu elementów czasowo lub na stałe zastępujących chore tkanki, narządy albo ich części. Stosuje się je przede wszystkim wewnątrz.

Zastosowanie: stomatologia – implanty ceramiczne; chirurgia rekonstrukcyjna – m.in. implanty ucha środkowego; ortopedia – m.in. endoprotezy stawu biodrowego; kardiochirurgia – m.in. do powlekania sztucznych zastawek.

## 4. ceramika kanalizacyjna

Zastosowanie: rury instalacji zewnętrznej; przewody odpływowe (poziomy kanalizacyjne).

**5. pigmenty, farby i barwniki ceramiczne** – barwne tlenki metali lub ich związki, odporne na działanie wysokich temperatur

Zastosowanie: zdobienie wyrobów ceramicznych; zdobienie szkła.

---

## 6. ceramika specjalna

Różne rodzaje materiałów spiekanych odznaczające się charakterystycznymi parametrami technicznymi, nietypowymi dla ceramiki klasycznej.

✓ **ceramiczne materiały magnetyczne** – ferryty otrzymane z naturalnego magnezytu.

Zastosowanie: części pamięci w różnych komputerach; rdzenie transformatorów z wysoką częstotliwością; magnesy trwałe; ceramika próznięuszczelna; ceramika nukleoniczna, nukleoceramika - materiały ceramiczne do budowy reaktorów jądrowych; paliwa (tlenkowe materiały ceramiczne uranu, toru i plutonu);

✓ **wiskery** – cienkie włókna ceramiczne albo monokryształy

Zastosowanie: składnik kompozytowy do wzmacniania tworzyw; odpowiedzialne elementy samolotów i rakiet, elementy spowalniające – np. związki berylu (do spowalniania szybkich neutronów do prędkości, przy których występuje szczególnie wielkie prawdopodobieństwo rozszczepienia jądra atomowego), elementy absorpcyjne - np. węgiel boru (do regulacji lub wyłączenia reaktora, jak też do ekranowania).

✓ **ceramika lotnicza i kosmiczna** - Zastosowanie: części silników lotniczych; osłony dyszy; pierścienie wylotu płomieni; stożek wylotu; element turbiny; komora spalania; elementy konstrukcyjne dla statków kosmicznych (dziób, krawędzie natarcia, osłona termiczna), ceramiczne warstwy antybalistyczne.

# SZKŁO

---

**Definicja szkła** – substancja organiczna lub nieorganiczna, która podczas ochładzania przeszła w stan szklisty (ciecz przechłodzona).

Surowcem do produkcji tradycyjnego szkła jest piasek kwarcowy oraz dodatki, najczęściej: węglan sodu ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) i węglan wapnia ( $\text{CaCO}_3$ ), topniki: tlenki boru i ołowiu ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ) oraz pigmenty, którymi są tlenki metali przejściowych (kadm, mangan i inne). Surowce są mieszane, topione w piecu w temperaturze 1200–1300 °C po czym formowane w wyroby przed pełnym skrzepnięciem.

Właściwości szkła zależą od jego składu i obróbki cieplnej

---

# SZKŁO

---

## Rodzaje szkła

- ❖ **Szkło budowlane**: płaskie walcowane i ciągnięte, zespolone, hartowane, barwne nieprzejryste, piankowe, szkła budowlane są zazwyczaj szklami sodowo-wapniowo-potasowo-krzemianowymi.
  - ❖ **Szkło jenajskie** zwane też szkłem boro-krzemianowym - niska temperatura topnienia (ok. 400 °C), łatwość formowania i jednocześnie wysoka odporność na nagłe zmiany temperatury. W sprzęcie laboratoryjnym i kuchennym, odmianą jest szkło pyrex.
  - ❖ **Szkło ołowiowe** (kryształowe) – przepuszczalne dla ultrafioletu, o bardzo wysokim współczynniku załamania światła. Jest bezbarwne lub o odcieniu żółtym lub fioletowym. Gęstość 3,4–4,6 g/cm<sup>3</sup>. Używane do produkcji wyrobów dekoracyjnych, soczewek optycznych, przezroczystych osłon przed promieniowaniem rentgenowskim i promieniowaniem gamma.
  - ❖ **Szkło optyczne**. Stosowane na potrzeby optyki. Cechy takiego szkła to m.in. niski współczynnik załamania i gęstość.
  - ❖ **Szkło sodowe**: CaO, SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O. Ma bardzo duże zastosowanie w życiu codziennym, wykonane są z niego np. opakowania szklane, szyby, szklanki.
-

## Szkło budowlane:

- Szkło okienne
  - Szkło płaskie walcowane
  - Szkło płaskie zbrojone
  - Szkło płaskie barwione w masie
  - Szyby zespolone
  - Szkło hartowane
  - Szkło refleksyjne
  - Szkło elektroprowadzące
  - Szkło nieprzezroczyste
  - Szkło ceramiczne –
  - Pustaki szklane
  - Wełna szklana.
-

**Włókno szklane** - powstaje przez przeciskanie stopionej masy szklanej przez otwory o b. małej średnicy.

W zależności od średnicy i składu włókno ma dwa główne zastosowania:

- **Światłowód** dzięki wewnętrznemu odbiciu impulsy świetlne w odpowiednio przygotowanym włóknie szklanym mogą bez znaczącego osłabienia pokonywać ogromne odległości. Dodatkowo jedno włókno światłowodowe może przekazywać jednocześnie wiele takich impulsów o różnych częstotliwościach, dzięki czemu przepustowość informacyjna światłowodu jest gigantyczna w porównaniu z tradycyjnymi miedzianymi przewodami. Światłowody mają ogromne i wciąż rosnące zastosowanie w teleinformatyce.
  - **Tkaniny i maty szklane** służące do zbrojenia sztucznych żywic czyli produkcji tzw. laminatów.
-

# KOROZJA

---

**Korozja** – procesy niszczące mikrostrukturę materiału, które prowadzą do jego rozpadu.

Korozja zachodzi pod wpływem chemicznej i elektrochemicznej reakcji materiału z otaczającym środowiskiem

Czynniki wpływające na proces korozji:

- obecność zanieczyszczeń
- odczyn środowiska
- zmiany temperatury i ciśnienia
- naprężenie materiału
- struktura krystaliczna materiału

Korozja może dotyczyć: metalu, ceramiki, polimerów, kamienia, betonu, szkła, papieru, środków barwiących, powłok lakierniczych itd.

---

# KOROZJA

---

## Rodzaje korozji:

korozja atmosferyczna

korozja chemiczna

korozja elektrochemiczna

korozja biologiczna

korozja jądrowa

korozja naprężeniowa

korozja zmęczeniowa

korozja międzykrystaliczna

korozja wżerowa

korozja równomierna

korozja selektywna

korozja cierna

---

# KOROZJA

---

**Korozja atmosferyczna** - niszczące, żrące działanie wody oraz powietrza (także znajdujących się w nim innych gazów) na ciała stałe.

Działanie korozji atmosferycznej polega na wchodzeniu czynników korodujących w reakcje chemiczne z atakowanymi substancjami. Korozja atmosferyczna jest rodzajem korozji elektrochemicznej.

**Korozja chemiczna** - jest spowodowana działaniem substancji chemicznych w obecności wilgoci, pod warunkiem, że reakcjom chemicznym nie towarzyszy przepływ prądu, np. reakcja metalu z gazem.

**Korozja elektrochemiczna** - jest spowodowana działaniem substancji chemicznych, gdy reakcjom chemicznym towarzyszy przepływ prądu, np. reakcja metalu z elektrolitem.

**Korozja biologiczna** - jest to proces niszczenia materiału (metalów lub niemetalów) spowodowany przez działanie organizmów żywych (często bakterii).

---

# KOROZJA

---

**Korozja jądrowa** jest wywołana niszczącym działaniem silnego promieniowania jądrowego (np. w reaktorach jądrowych)

**Korozja naprężeniowa (pękanie korozyjne, pękanie sezonowe)** – korozja lokalna zachodząca w materiale, w którym występują stałe naprężenia technologiczne lub eksploatacyjne. Prowadzi do pęknięcia metalowych i innych przedmiotów. Występuje na skutek połączenia agresywnego środowiska, naprężeń mechanicznych i materiału podatnego na ten typ korozji.

**Korozja zmęczeniowa** jest wynikiem współdziałania korozji elektrochemicznej oraz zmiennych naprężeń spowodowanych powstaniem ostrych wżerów przechodzących w pęknięcia wypełnione produktami korozji.

---

# KOROZJA

---

**Korozja międzykrystaliczna** - korozja przebiegająca na granicy ziaren metalu, powodująca spadek jego wytrzymałości i ciągliwości. Postępuje ona bardzo szybko, atakując głębiej położone warstwy, co czasem jest przyczyną katastrofalnych zniszczeń. Korozja międzykrystaliczna występuje często w nieprawidłowo obrabianej cieplnie stali kwasoodpornej i duralowych stopach aluminium.

**Korozja wżerowa** - występuje tylko w pewnych miejscach w postaci plam lub wżerów często sięgając głęboko w materiał. Polega na tworzeniu lokalnych wżerów w wyniku zainicjowania reakcji anodowej przez jony aktywujące i reakcji katodowej w obecności czynników utleniających. Dno wżeru jest anodą, a otoczenie wżeru jest katodą.

Charakteryzuje się głębokim wnikaniem w metal przy stosunkowo niewielkich plamach na powierzchni.

---

# KOROZJA

---

**Korozja równomierna** - korozja rozprzestrzeniająca się równomiernie na całej powierzchni materiału (zalicza się rdzewienie żelaza i matowienie srebra), najmniej niebezpieczna, nie powoduje zmniejszenia wytrzymałości materiału.

**Korozja selektywna** - rozpuszczenie jednej fazy lub składnika stopu pod wpływem działania środowiska korozyjnego (np. odcynkowanie mosiądzów).

**Korozja cierna** - występuje kiedy w dociskanych do siebie dwóch elementach jest niewielkie wzajemne powtarzalne przemieszczanie się. Zjawisko występuje np. w połączeniach śrubowych lub nitowych albo w łożyskach tocznych, zarówno między pierścieniami a ruchomą obudową, jak i między kulkami a bieżniami, kiedy łożyska podlegają małym drganiom i nie obracają się.

---

# OCHRONA PRZED KOROZJĄ

---

Stosuje się:

- powłoki metaliczne
- powłoki niemetaliczne
- ochronę katodową
- inhibitor korozji

**Inhibitor korozji** to środek chemiczny hamujący przebieg procesów niszczenia materiałów. Np. inhibitory powodują powstawanie na powierzchni materiału warstwy ochronnej (tzw. proces pasywacji).

---