

C H E M I A I T E C H N I K A

CYKL WYKŁADÓW
DLA
INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW CHEMIKÓW

TOM VII

ZWIĄZKI WIELKOCZĄSTECZKOWE



W A R S Z A W A 1950

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWA TECHNICZNE

POLIMERY I POLIMERYZACJA

PROF. T. URBĄSKI

I. Wstęp

Wiemy wszyscy, że przyroda dostarcza nam olbrzymiej liczby takich produktów, których wspólną cechą jest brak budowy krystalicznej i pewne własności fizyczne i mechaniczne, jak np. plastyczność, elastyczność, wytrzymałość na rozciąganie. Substancje te nie wykazują określonej temperatury topnienia lub wrzenia, ich skład chemiczny podlega pewnym, zresztą bardzo subtelnym, wahaniom, a pomiary ciężaru cząsteczkowego dokonane zwykłymi metodami kryo- lub ebulio-metrycznymi po prostu zawodzą, gdyż dają efekty nikłe, nie przekraczające błędów doświadczenia. Jest to oczywiście spowodowane wielkim ciężarem cząsteczkowym substancji.

Substancje te obecnie nazywamy substancjami wielko- (albo wysoko-) cząsteczkowymi. Są one od niepamiętnych czasów używane przez człowieka: polisacharydy w postaci skrobi, włókien roślinnych, białko w postaci mięsa, skóry, wełny, rozmaite żywice do celów dekoracyjnych; w nowszych czasach — kauczuk; oto kilka przykładów w dziedzinie tych produktów i ich zastosowania praktycznego.

Starając się imitować i udoskonalać naturę, chemia XIX w. tworzy nowe produkty z dawniej już znanych substancji wielkocząsteczkowych naturalnych; powstaje np. celulooid (1868) — pierwsza masa plastyczna. Ta sama chemia, chemia klasyczna z pogardą odrzuca jednak bezpostaciowe, niekrystaliczne, żywcowate produkty od czasu do czasu przypadkowo otrzymywane przez chemików.

Chemia XX w. zrywa z tymi tradycjami. Tworzy nowe substancje wielkocząsteczkowe, całkowicie syntetyczne, które posiadają częstokroć nowe, nieznane dotąd własności; tworzy produkty, które niejednokrotnie przewyższają te, których dostarcza nam przyroda.

W nauce o substancjach wielkocząsteczkowych możemy zagadnienie budowy tych substancji i ich powstawanie ująć z dwojakiego punktu widzenia: statyki i kinetyki chemicznej.

W statyce zajmujemy się budową polimeru i zagadnieniem, jakie cząsteczki ulegają polimeryzacji.

W kinetyce zajmujemy się przebiegiem i mechanizmem samej reakcji polimeryzacji.

II. Statyka

II—1. Pojęcie polimeru

Substancje wielkocząsteczkowe, tak jak obecnie rozumiemy ich budowę, utworzone są z wielkich łańcuchów lub siatek. W obu przypadkach znajdujemy, że utworzone są z pewnej jednostki powtarzającej się wielokrotnie, stanowiącej niejako elementarną cegielkę, z której zbudowana jest cząsteczka substancji. Jeżeli tę elementarną cegielkę oznaczymy literą c , to wielką cząsteczkę z niej utworzoną oznaczymy symbolem $(C)_n$, gdzie n liczba cała.

Dochodzimy tu do pierwszego historycznie pojęcia polimeru, jaki dał już w 1833 r. Berzelius.

Berzelius nazywa polimerem substancję $(C)_n$ utworzoną przez powiązanie kilku cząsteczek jednakowych (C) .

Cząsteczki, z których utworzony jest polimer, nazwano później monomerem.

W związkach typu $(C)_n$ poszczególne ogniwa (C) mogą być powiązane z sobą w dwojaki sposób:

1) albo w sposób luźny, tzw. siłami Van der Waalsa, w których wzajemne przyciąganie się cząsteczek zachodzi bez udziału elektronów;

2) albo też wiązaniami trwałymi, „chemicznymi“, w których atomy związane są między sobą w sposób bardziej trwały za pomocą wiązań elektronowych.

Przykładem związków, w których występują jedynie siły Van der Waalsa, jest np. woda w stanie ciekłym, utworzona z cząsteczek silnie zasocjowanych: $(\text{H}_2\text{O})_n$.

Przykładem związków, w których występują wiązania trwale „chemiczne“, związków, w których atomy powiązane są między sobą w sposób bardziej trwały za pomocą wiązań elektronowych, są polimery w ścisłym tego słowa znaczeniu: naturalne (np. kauczuk) i syntetyczne (np. związki poliwinylowe). Nauka o polimerach musi zajmować się jednak i wiązaniami Van der Waalsa, gdyż w pewnych przypadkach znajdujemy w polimerach wiązania nietrwale.

O tym będzie jeszcze mowa dalej.

Zgodnie z podaną dotychczas definicją polimeru i monomeru skład chemiczny tych obu rodzajów substancji jest jednakowy.

II—2. Polimery addycyjne i kondensacyjne

W świetle obecnych naszych wiadomości o polimerach definicja ta może być zastosowana tylko do pewnej kategorii polimerów tzw. addycyjnych według nowoczesnej systematyki substancji wielkocząsteczkowych.

Zgodnie z przyjętą obecnie definicją istnieją dwa rodzaje polimerów *A* i *C*.

Polimery *A* są utworzone przez addycję cząsteczek monomeru i noszą nazwę polimerów addycyjnych. Skład takich polimerów jest identyczny ze składem monomerów.

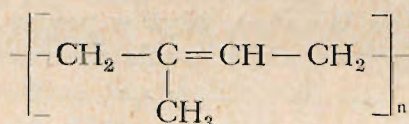
Polimery C, utworzone z monomerów w ten sposób, że w czasie ich powstawania wydzielają się cząsteczki proste, np. wody, noszą nazwę polimerów kondensacyjnych. Skład chemiczny takich polimerów jest inny niż skład chemiczny monomeru.

Wśród polimerów naturalnych spotykamy zarówno przedstawicieli polimerów addycyjnych, jak i polimerów kondensacyjnych.

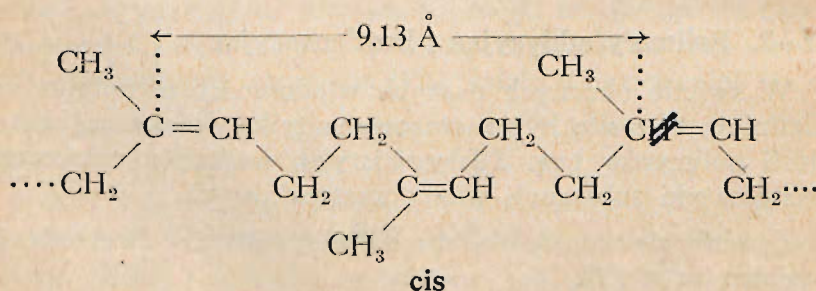
a) *Kauczuk — polimer addycyjny*

Tak więc kauczuk naturalny możemy rozpatrywać jako polimer addycyjny izoprenu $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH} = \text{CH}_2$,

któremu przypisujemy wzór ogólny:

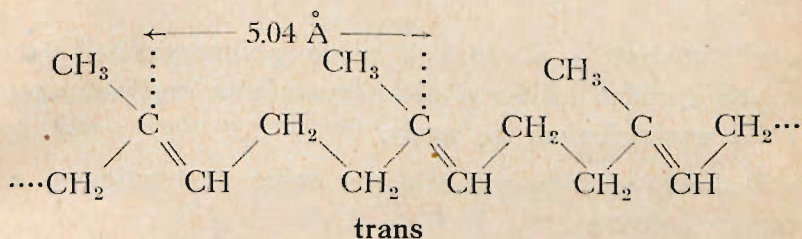


Polimer kauczukowy może istnieć w dwóch odmianach izomerycznych — **cis** i **trans**:



Budowę **trans** ma gutaperka, która jest izomerem zwykłego kauczuku z *Hevea Brasiliensis*. Gutaperka ma

nieco odmienne własności chemiczne i fizyczne niż kauczuk (np. jest bardziej odporna na działanie tlenu, ozonu, kwasów, alkali, jest mniej hygroskopijna niż kauczuk). Przyписujemy jej budowę *trans* na podstawie badania rentgeno-



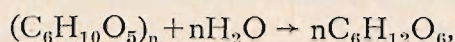
graficznego budowy łańcuchów polimeru. Kauczuk daje obraz, z którego wynika, że ogniwo tworzące łańcuch przez powtarzanie się ma długość rzędu 9 Å, natomiast gutaperka — długość rzędu 5 Å. Odpowiada to właśnie budowie *cis*, względnie *trans*.

Załączone zdjęcia rentgenograficzne wykazują, że kauczuk nierozciągnięty ma budowę mikrokryształiczną, ale nieuporządkowaną. Możemy przyjąć, że łańcuchy cząsteczki kauczuku są skłębione. Jeżeli kauczuk poddamy rozciąganiu, występują w rentgenogramie wyraźne węzły (przy naświetlaniu promieniami prostopadłymi do osi rozciągniętej nitki kauczukowej). Te węzły świadczą o budowie „nitkowej” (łańcuchowej silnie zorientowanej), która uwydatni się dzięki rozciąganiu kauczuku.

b) Celuloza — polimer kondensacyjny

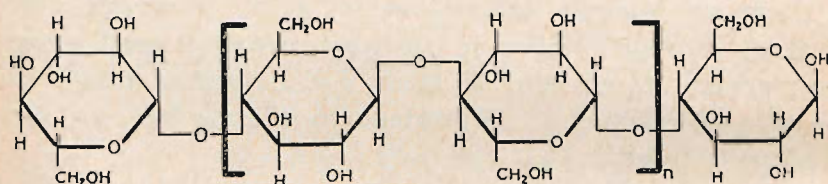
Celuloza — inny polimer naturalny, jest znów polimerem kondensacyjnym w myśl ustalonej klasyfikacji, gdyż uważamy, że jest ona utworzona z elementarnych jednostek, (jakimi są cząsteczki glukozy), złączonych z sobą przez wy-

dzielenie się wody. Stwierdzono bowiem, że hydroliza celulozy może dać ilościową wydajność glukozy przez przyłączenie wody:



czyli, gdybyśmy wyobrazili sobie polimeryzację glukozy z utworzeniem celulozy, polimeryzacja ta musiałaby nastąpić z wydzieleniem się wody.

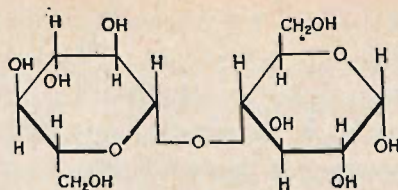
Budowę celulozy wyobrazamy sobie następującym wzorem, w którym



Celuloza

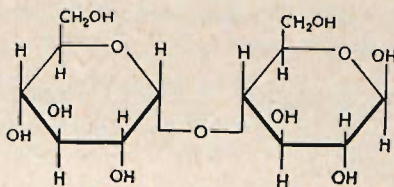
jednostki glukozy związane są w łańcuch mostkiem cterowym przez utratę wody. Że łańcuch naprawdę istnieje, widzimy ze zdjęć Rentgena za pomocą promieni monochromatycznych, padających prostopadłe do osi włókna. Rentgenogram wykazuje obecność szeregu węzłów, świadczących o budowie silnie „zorientowanej” wzdłuż osi włókna.

Oczywiście celuloza jest izomerem w pewnym sensie innych polisacharydów, takich jak skrobia, która również jest polisacharydem utworzonym z jednostek glukozy. Tutaj cząsteczki glukozy powiązane są między sobą w nieco odmienny sposób. W celulozie powiązane są parami w cząsteczkę celobiozy ($C_{12}H_{22}O_{11}$).



Celobioza

Natomiast w skrobi cząsteczki glukozy związane są między sobą parami w maltozę:



Maltobioza

Nadto skrobia różni się od celulozy tym (według obecnego stanu naszych wiadomości), że posiada budowę łańcuchów skłębionych, pogiętych, charakteryzujących amylozę — (jeden ze składników skrobi), albo też budowę łańcuchów rozgałęzionych, charakteryzujących amylopektynę — (inny składnik skrobi).

Wniosek ten wypływa zarówno z własności chemicznych, jak i fizycznych obu tych frakcji skrobi. Rentgenogramy skrobi ujawniają obecność pierścieni, które świadczą o budowie nieuporządkowanej (niezorientowanej, w przeciwieństwie do celulozy).

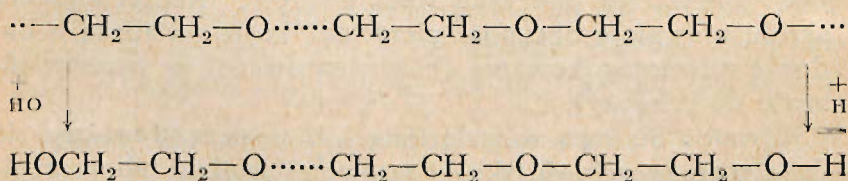
Również budową rozgałęzioną lub pogiętą tłumaczy się duża rozpuszczalność skrobi w ciepłej wodzie lub rozcieńczonym ługu, różniąc skrobię od celulozy — substancji nierozpuszczalnej.

Okazuje się jednak, że ta różnica między skrobią a celulozą nie jest istotna, bowiem znaleziono niedawno, że celuloza może również posiadać budowę mikrokryształiczną nie-

zorientowaną. Celuloza taka posiada rozpuszczalność zbliżoną do rozpuszczalności skrobi. Mianowicie według doświadczeń ostatnio dokonanych (Berkeley i Bailey, 1947) bawełna hodowana w sztucznych warunkach stałej temperatury, bez przerwy w naświetlaniu, tj. bez okresów nocnych, ma postać mikrokryształiczną nieuporządkowaną, tak jak skrobia. Włókna takiej celulozy można rozciągnąć do czterokrotnej długości i wówczas (podobnie jak to widzieliśmy w kauczuku) wytwarza się budowa silnie zorientowana, tak jak w zwykłej celulozie. Odształcenie rozciągniętej celulozy jest trwale wskutek małej elastyczności włókien.

Taka celuloza „sztuczna“, o której mowa, wykazuje pewne cechy zbliżające ją do skrobi, np. jest rozpuszczalna w rozcieńczonych alkaliach.

Pierwszą historycznie pracą, w której opisany jest chemizm polimeryzacji i podana jest budowa polimeru syntetycznego, jest praca Lourenço, wykonana 1863 r. Lourenço badał polimeryzację tlenku etylenu. Znalazł on, że substancja ta polimeryzuje się w obecności wody, tworząc etery, którym autor przypisuje budowę łańcuchową. Częsteczka wody przylęcza się na końcach łańcucha, stanowiąc jego zakończenie:



Pogląd ten jest poglądem na wskroś nowoczesnym, i mimo że dzieli nas już ponad 80 lat od czasu, gdy praca została ogłoszona, nie utracił ze słuszności, zgadzając się całkowicie z tym, co w obecnej chwili wiemy o polimerach.

II—3. Polifunkcyjność cząsteczek

Widzieliśmy dotychczas, że polimery addycyjne i kondensacyjne naturalne i syntetyczne mają budowę łańcuchową. Nie jest to jednak jedyna możliwa postać, gdyż, jak przypuszczamy, łańcuchy mogą w pewnych przypadkach być powiązane między sobą w siatkę. Wyplywa to z tak zwanej polifunkcyjności pewnych cząsteczek.

Związanie pojęcia o funkcyjności cząsteczek z ich zdolnością tworzenia polimerów wprowadził Carothers (1927—1931), odpowiadając na pytanie, jakie substancje są zdolne do polimeryzacji. Carothers zwraca uwagę na to, że warunkiem koniecznym jest, żeby cząsteczka monomeru miała przynajmniej dwie grupy funkcyjne. Jeżeli substancja ma tylko jedną grupę, nie może ona utworzyć polimeru.

Carothers wprowadza termin cząsteczek bifunkcyjnych, trifunkcyjnych i polifunkcyjnych.

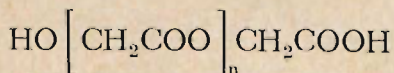
a) Budowa łańcuchowa

Tak więc cząsteczka kwasu glikolowego HOCH_2COOH jest oczywiście bifunkcyjna. Może ona prowadzić do utworzenia się poliestru:



Jest to oczywiście polimer kondensacyjny, gdyż tworzenie się estru połączone jest z wydzielaniem się wody.

Wzór takiego poliestru piszemy zazwyczaj w postaci skróconej:

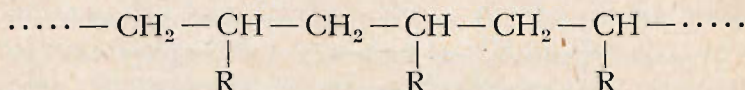


Podobnie poliamidy utworzyć się mogą z aminokwasów, np. NH_2RCOOH z wydzieleniem się wody:

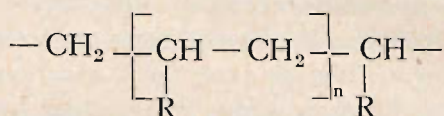


Również związki nienasycone typu olefinów polimeryzują w podobny sposób jako cząsteczki bi-funkcyjne.

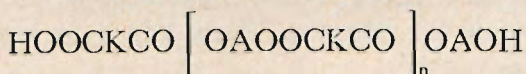
Etylen $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ lub związki winylowe $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ możemy rozpatrywać jako cząsteczki bifunkcyjne, które mogą mieć dwie wolne wartościowości i polimer ma budowę:



czyli:



Podobne polimery otrzymujemy, gdy do polimeryzacji bierzemy dwie różne cząsteczki bi-funkcyjne, np. alkohol dwuwartościowy $\text{HO} - \text{A} - \text{OH}$ i kwas dwuzasadowy $\text{HOOC} - \text{K} - \text{COOH}$. Wówczas estryfikacja z wydzielaniem wody może dać poliester:

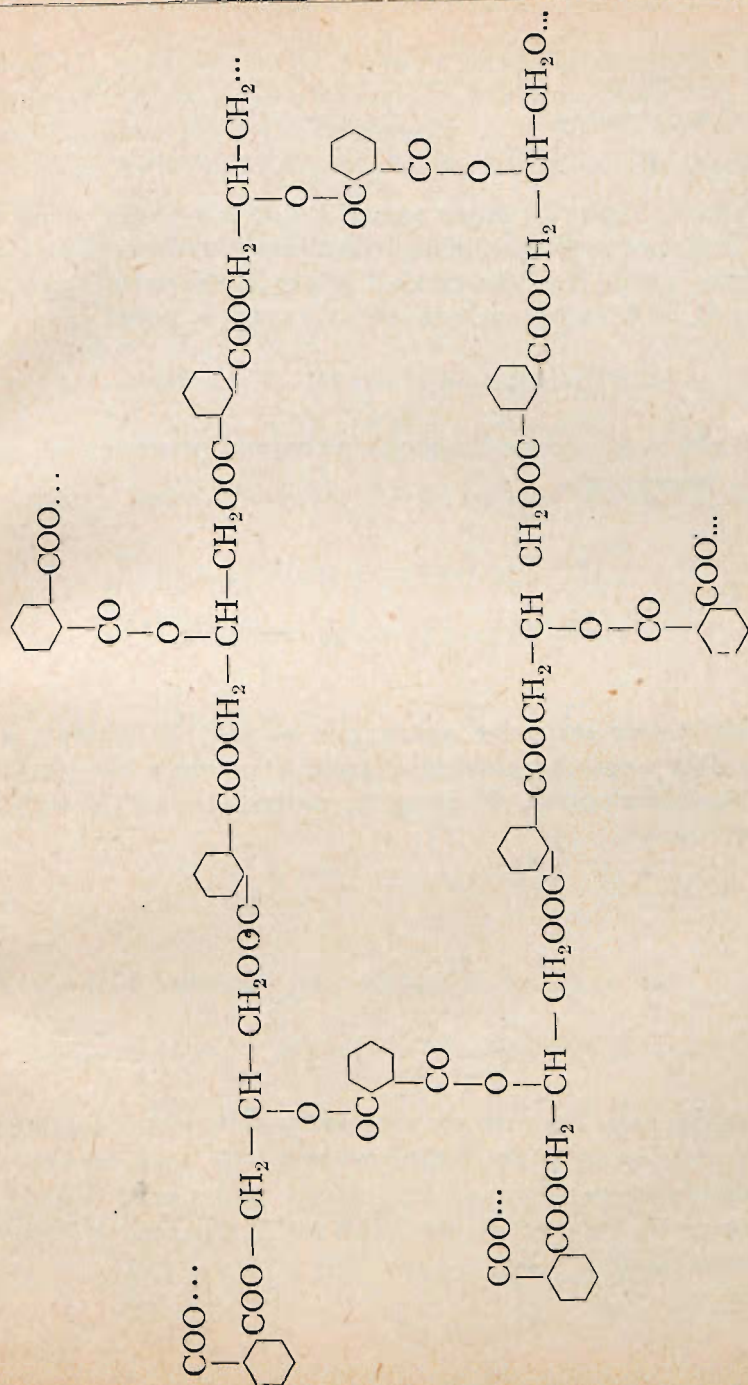


(np. polimer utworzony z glikolu etylenowego i kwasu ftalowego).

Jeżeli polimer tworzy się z monomeru bi-funkcyjnego, ma on budowę łańcuchową, jak to widzieliśmy na przykładach podanych wyżej.

b) Budowa siatkowa

Jeżeli jednak tworzy się z monomeru tri-funkcyjnego, wówczas może powstać budowa siatkowa. Tego rodzaju budowa może powstać wówczas, gdy do polimeryzacji używamy dwóch cząsteczek, z których jedna jest bi-funkcyjna, a druga tri-funkcyjna, np. gliceryna (trifunkcyjna) i kwas dwuzasadowy (bifunkcyjny), np. ftalowy:



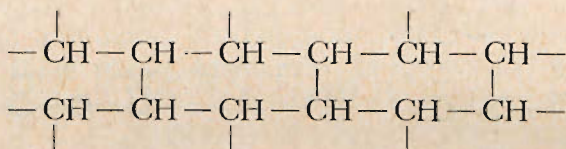
czyli
schematycznie



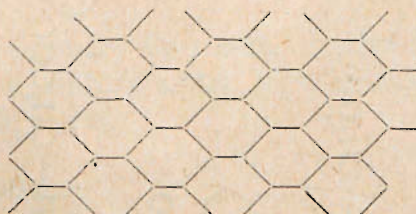
Budowa siatkowa może powstać i w przypadku polimeru addycyjnego, o ile cząsteczka monomeru może wykazać polifunkcyjność. Np. cząsteczka acetylenu może utworzyć łańcuch, w którym zachowane są wiązania podwójne:



Dzięki tym wiązaniom mogą następnie utworzyć się wiązania poprzeczne:



Ostatecznie łańcuchy powiązane są tak, że w razie gdy wszystkie wiązania podwójne znikną, utworzą się pierścienie sześcioczłonowe. Budowę tę można graficznie wyrazić nieco inaczej:

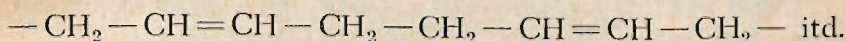
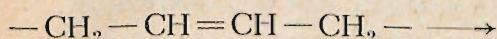


Właśnie taką budowę przypisujemy polimerowi acetylenu, który tworzy się przez polimeryzację tego gazu na kontakcie miedzianym. Polimer jest znany pod nazwą kupren; odznacza się tym, że nie topi się i nie rozpuszcza w żadnym rozpuszczalniku.

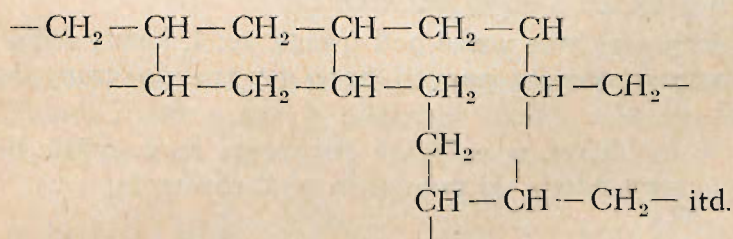
Budowa siatkowa może powstać również wówczas, gdy polimeryzacji ulega substancja zawierająca dwa wiązania podwójne, np. butadien, izopren itp.

Polimeryzacja butadienu może przebiegać w dwojaki sposób:

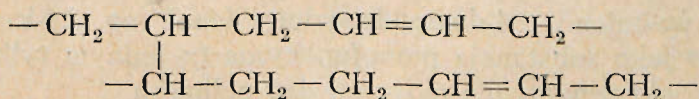
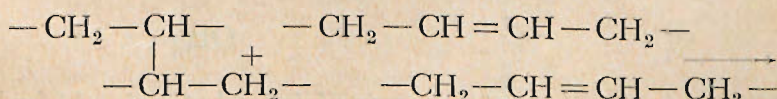
1. dając polimer łańcuchowy (tzw. polimeryzacja 1, 4, w której biorą udział węgle 1 i 4):



2. dając polimer siatkowy (tzw. polimeryzacja 1.2):



3. Zwykle zachodzi polimeryzacja mieszana 1.4 i 1.2:



Polimeryzacja mieszana daje również produkt siatkowy.

W kauczuku naturalnym izopren jest spolimeryzowany tylko według schematu 1.4. Polimeryzacja 1.2 i mieszana zachodzi tylko w polimerach syntetycznych.

Polimery siatkowe różnią się od łańcuchowych własnościami fizycznymi.

Polimery siatkowe są trudniej (albo wcale) nierozpuszczalne, wykazują znacznie większą lepkość roztworów, są trudniej topliwe albo wcale nietopliwe.

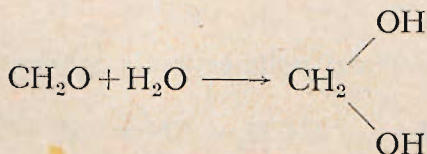
Pewne polimery (kondensacyjne) mogą istnieć w dwóch postaciach łańcuchowej i siatkowej, przy czym postać łańcuchowa może w pewnych warunkach (przez ogrzanie) przejść w siatkową.

Typowym polimerem tego rodzaju jest bakelit, otrzymywany z fenolu i formaldehydu.

Rozpatrzmy naprzód szereg podstawionych fenoli z punktu widzenia możliwości tworzenia przez nie i przez formaldehyd połączeń o dużej cząsteczce.

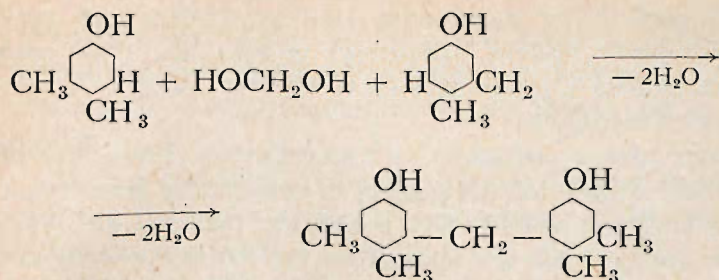
Należy przy tym wziąć pod uwagę, że: 1. każdy fenol ma aktywne wodory w pozycji orto i para do grupy fenolowej,

2. formaldehyd w wodnym roztworze reaguje jak glikol metylenowy, który się tworzy w myśl równania:

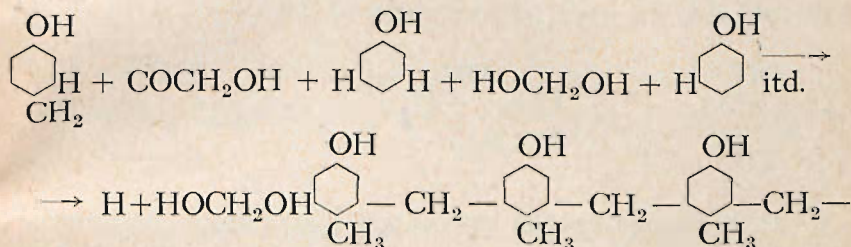


Glikol metylenowy jest oczywiście substancją bi-funkcyjną.

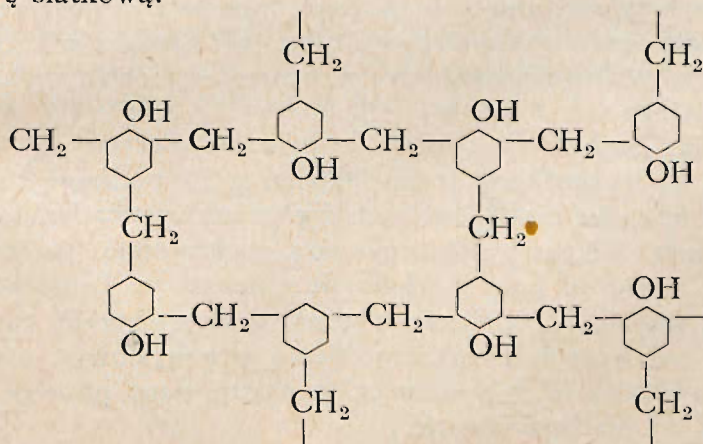
Jeżeli weźmiemy 2,4-dwupodstawiony fenol (np. 2,4-ksylenol), to jako substancja monofunkcyjna (z jednym tylko wodorem aktywnym) nie może on dać polimeru



Natomiast kondensacja p-krezolu (substancji bifunkcyjnej) z formaldehydem tworzyć może łańcuch:



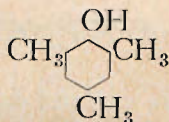
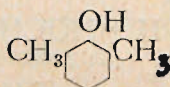
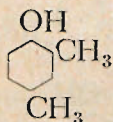
Wreszcie fenol niepodstawiony (substancja tri-funkcyjna) z formaldehydem może w podobny sposób utworzyć budowę siatkową:



Zakładamy, że w pierwszym stadium tworzą się tylko łańcuchy, które nadają bakelitowi w tym stadium cechę rozpuszczalności i topliwości (jest to tzw. Bakelit A, albo Resol, czy Resitol).

Dopiero przez ogrzanie z nadmiarem formaldehydu (w postaci wolnej lub związanej z cząsteczką fenolu jako grupy metylowej $-\text{CH}_2\text{OH}$) następuje łączenie się łańcuchów w siatkę i tworzy się ostateczny produkt — bakelit nierozpuszczalny i nietopliwy (tzw. Bakelit C albo Resit).

Dowodem, że istotnie budowa taka może w bakelicie istnieć, jest fakt, że w produktach suchej destylacji bakelitu utwardzonego można znaleźć takie podstawione fenole jak ksylenol 2,4, 2,6 oraz trójmetylofenol 2,4,6



Dotychczas przez nas omawiana klasyfikacja polimerów na addycyjne, kondensacyjne, łańcuchowe, siatkowe jest oczywiście klasyfikacją teoretyczną. Z punktu widzenia praktycznego, użytkowego klasyfikacja oparta jest na innych cechach. Odróżniamy tu polimery:

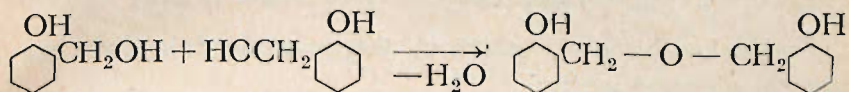
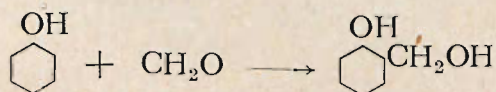
1. **termoplastyczne** (odwracalne), topliwe i rozpuszczalne,
2. **ścinające się** czyli utwardzalne (nieodwracalne), które z postaci topliwej przechodzą w postać nietopliwą i nierozpuszczalną.

Wielką zasługą Baekelanda było, że pierwszy zwrócił uwagę na to przekształcenie, jakiemu może podlegać znana już od kilku lat przed jego spostrzeżeniem żywica fenolowa.

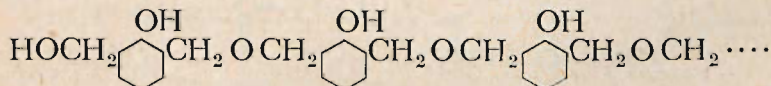
Zresztą odkrycie Baekelanda, zastrzeżone patentem z 1907 r. nie od razu spotkało się z uznaniem. Początkowo nawet wzbudziło ironiczne odgłosy w największych ośrodkach badawczych z zakresu chemii przemysłowej, jakimi były wówczas fabryki niemieckie, zgrupowane później dookoła I. G. Farbenindustrie.

Do niedawna podane wyżej przedstawienie tworzenia się rozpuszczalnej i topliwej odmiany bakelitu, a następnie przejścia w nierozpuszczalną i nietopliwą było ogólnie przyjęte.

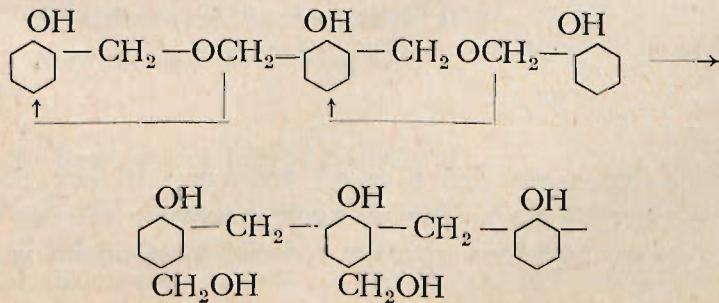
Jednak w ostatnich czasach wykonano liczne doświadczenia, które wskazują na to, że obok wiązań metylenowych między pierścieniami mogą utworzyć się również wiązania eterowe (Zincke 1939—42, Euler 1940—44).



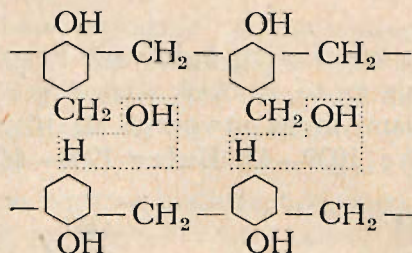
W ten sposób mogą wytworzyć się łańcuchy:



a te następnie przeistoczyć się częściowo w polimer siatkowy dzięki temu, że grupa CH_2O czyli formaldehyd z wiązania eterowego wędruje w pozycję para:

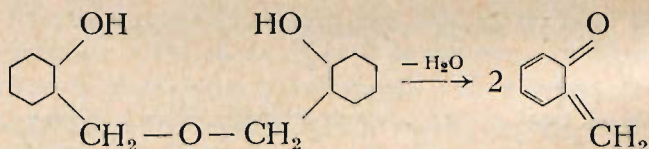


Tworzący się tą drogą łańcuch ma grupy funkcyjne $-\text{CH}_2\text{OH}$, którymi może tworzyć siatkę:

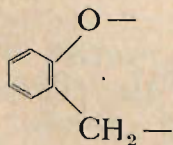


Według badań nowszych Zinckego i Eulera (1940 do 1944) utwardzanie bakelitu może przebiegać w inny sposób.

Związek o budowie eterowej, tracąc wodę daje dwie cząsteczki chinono-metinu:

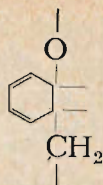


Ten ostatni może się polimeryzować, jak to wynika z następującego schematu przedstawiającego wolny rodnik

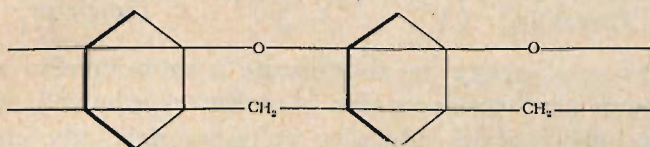


z dwiema wartościowościami,
a więc substancją bifunkcyjną.

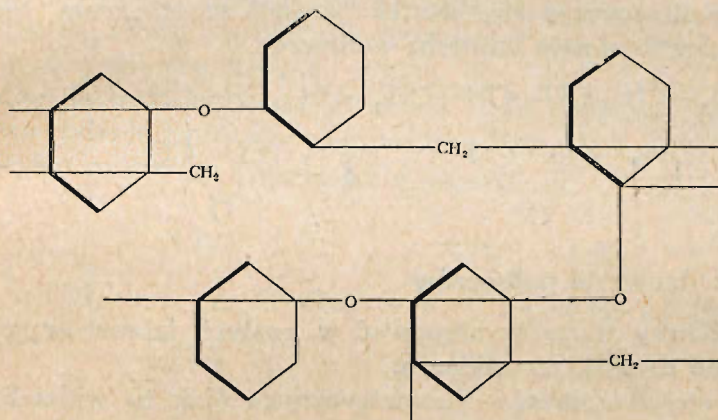
Rodnik ten może dać również polimer siatkowy, jeżeli uwzględnimy, że podwójne wiązanie pozostaje między tlenem a grupą metylenową może również brać udział w polimeryzacji



dając np.



albo



itd.

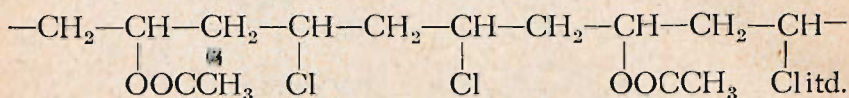
a więc przez analogię z butadienem może dać polimeryzację 1.2, 1.4 lub mieszaną.

Wzór ten tłumaczy, dlaczego bakelit nie posiada funkcji fenolowych, np. nie może być zmetylowany dwuazometanem.

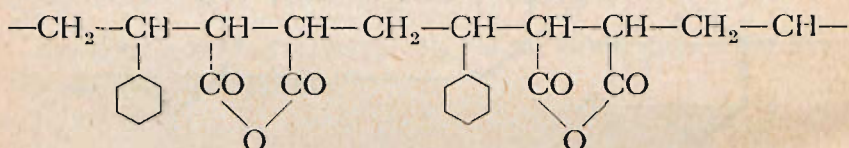
II—4. Kopolimery i heteropolimery

W praktyce bardzo często stosuje się polimery utworzone nie z jednego rodzaju monomerów, lecz z dwóch albo więcej. Odróżniamy tu tzw. kopolimery i heteropolimery.

Kopolimery są utworzone z dwóch lub więcej cząstecek, z których każda oddzielnie może również polimeryzować się. Np. chlorek winylu i octan winylu dają razem kopolimer, któremu przypisujemy budowę:



Heteropolimery są zbudowane z monomerów polimeryzujących się i monomerów niepolimeryzujących się. Te ostatnie biorą jednak udział w polimeryzacji, gdy inne monomery też się polimeryzują. Np. bezwodnik maleinowy sam nie polimeryzuje się, jednak wspólnie ze styrenem bierze udział w budowie łańcucha polimeru:



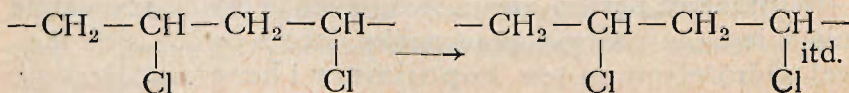
II—5. Izomeria polimerów

Polimery mogą występować w postaci izomerów przeważnie dwojakiego rodzaju:

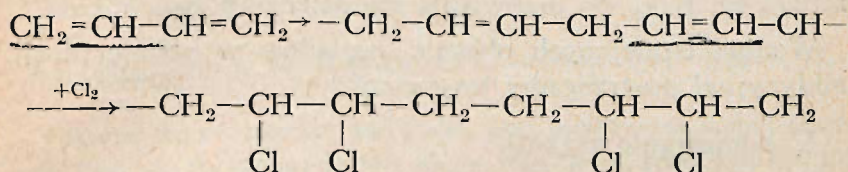
1. stereo-izomerów geometrycznych (jak to widzieliśmy na przykładzie kauczuku naturalnego *cis* i *trans*),
2. izomerii wypływającej z tego, że cząsteczki bifunkcyjne niesymetryczne mogą wiązać się w łańcuch grupami funkcyjnymi w rozmaitej kolejności.

Łańcuch może więc być zbudowany z monomerów powiązanych ze sobą w kolejności „głowa do ogona“, albo też „głowa do głowy, ogon do ogona“.

Typowym przykładem łańcucha o budowie „głowa do ogona“ jest polimer chlorku winylu:

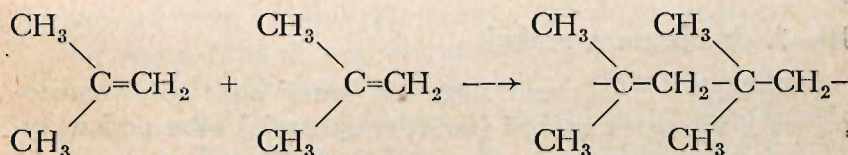


Dłuższy spór na temat budowy tego polimeru został zakończony przyrządzeniem izomeru „głowa do głowy, ogon do ogona” w ten sposób, że na czysty polimer 1.4 butadienu podziałano chlorem:

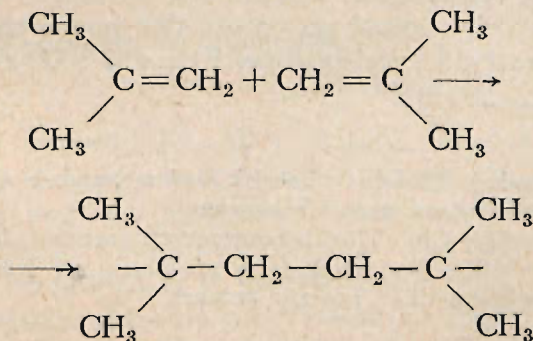


Tak otrzymany izomer posiada własności fizyczne inne niż izomer „głowa do ogona”, otrzymany bezpośrednio polimeryzacją chlorku winylu.

Pewne monomery mogą w czasie polimeryzacji dawać obydwie rodzaje izomerów. Np. według Polanyiego (1947) izobutylen należy do tego rodzaju substancji:



„Głowa do ogona”



„Głowa do głowy”

III. Kinetyka

Jedynie kinetyka polimeryzacji addycyjnej była przebadana dokładnie, toteż z konieczności musimy ograniczyć się tylko do omówienia tej dziedziny zagadnienia.

Według istniejących obecnie poglądów w polimeryzacji addycyjnej dostrzegamy trzy etapy:

1. inicjowanie reakcji,
2. właściwą polimeryzację,
3. zakończenie polimeryzacji (przerwanie się łańcuchów polimeru).

Pogląd ten wypływa z innego przyjętego obecnie, że reakcje polimeryzacji są przeważnie reakcjami łańcuchowymi*).

III—1. Inicjowanie reakcji

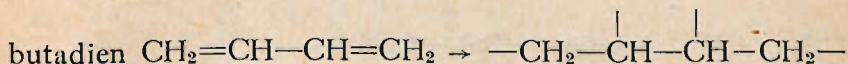
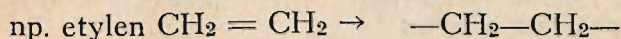
Cząsteczka monomeru ulega aktywacji pod wpływem dopływu z zewnątrz energii (światła, ogrzania) albo pod wpływem katalizatora.

Katalizatorami polimeryzacji związków o wiązaniu etylenowym są nadtlarki (nadtlerek benzylu, woda utleniona), ozonki, czasami po prostu tlen powietrza, haloidki nieorganiczne typu katalizatorów Friedla i Grafftsa, np. AlCl_3 , SnCl_4 , BF_3 itp.

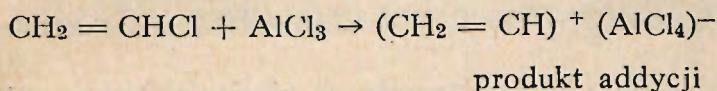
*) Typową reakcją łańcuchową jest, jak wiadomo, reakcja wodoru z chlorem, którą przedstawiamy nast. schematem:

- | | |
|--|--|
| 1) $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow \text{Cl}^\cdot + \text{Cl}^\cdot$ | (inicjowanie reakcji energią świetlną) |
| 2) $\text{H}_2 + \text{Cl}^\cdot \rightarrow \text{HCl} + \text{H}^\cdot$ | } (reakcje te powtarzają się jedna za drugą tworząc „łańcuch“) |
| 3) $\text{Cl}_2 + \text{H}^\cdot \rightarrow \text{HCl} + \text{Cl}^\cdot$ | |
| 4) $\text{H}^\cdot + \text{Cl}^\cdot \rightarrow \text{HCl}$ | } reakcje przerywające łańcuch |
| 5) $\text{H}^\cdot + \text{H}^\cdot \rightarrow \text{H}_2$ | |
| 6) $\text{Cl}^\cdot + \text{Cl}^\cdot \rightarrow \text{Cl}_2$ | |

Cząsteczkę aktywowaną można przedstawić jako wolny rodnik o tylu wolnych wartościowościach, ile funkcji posiada cząsteczka:



Jeżeli aktywowanie zachodzi pod wpływem katalizatora, to tworzy się początkowo może nietrwały produkt addycji cząsteczki monomeru z katalizatorem. Ta nowa cząsteczka posiada dużą reaktywność i zachowuje się tak, jak aktywowana cząsteczka monomeru, np.:



Doświadczalnie stwierdzono, że katalizator wiąże się z monomerem i pozostaje częścią składową polimeru. Stosując np. nadtlenek p-bromobenzoilu jako katalizator, udało się stwierdzić obecność rodnika p-bromobenzoilowego w polimerze nawet po oczyszczeniu go frakcjonowanym wytrącaniem. Przyjmujemy obecnie, że z katalizatora wyzwala się wolny rodnik, który przyłącza się do monomeru i pobudza ten ostatni, tworząc nowy wolny rodnik (str. 171).

III—2. Tworzenie się łańcuchów

(właściwa polimeryzacja)

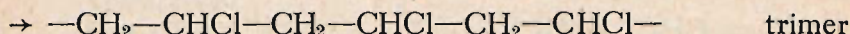
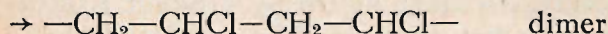
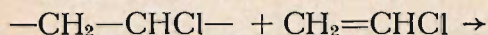
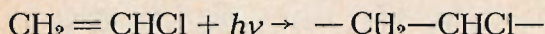
Już w okresie 1911—16 r. chemik rosyjski Ostrowski wypowiedział przypuszczenie, że polimeryzacja izoprenu zachodzi stopniowo, niejako skokami. Myśl ta przechodziła różne ewolucje, aż wreszcie Staudinger (1936) przedstawił ją w następujący sposób.

Cząsteczka aktywowana monomeru reaguje z inną cząsteczką nieaktywowaną, tworząc aktywny dimer;

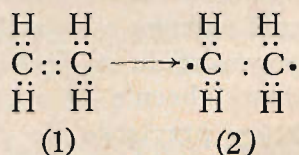
aktywowany dimer reaguje dalej z inną cząsteczką monomeru, tworząc aktywowany trimer itd.

W wyniku takich reakcji tworzy się łańcuch polimeru.

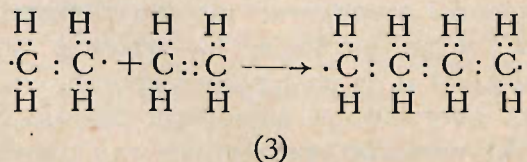
Przedstawiamy to schematycznie w następujący sposób na przykładzie chlorku winylu:



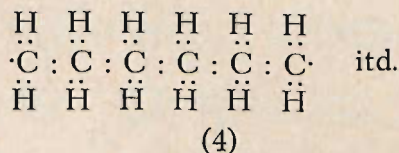
W świetle bardziej nowoczesnego ujęcia (elektronowego) wzorów chemicznych aktywowanie i polimeryzacja może być wyrażona następującym schematem:



W cząsteczce etylenu (1) jedna para wspólnych elektronów przechodzi na zewnątrz (2). W ten sposób naruszony zostaje układ oktetowy cząsteczki. Nowy układ jest nie-trwały i dąży do utworzenia oktetu przez połączenie nowej cząsteczki monomeru:



Tworzy się aktywny dimer (3), w którym dwa wewnętrzne atomy węgla mają już oktety i stanowią zatem układ trwały, zaś dwa końcowe mają po 7 elektronów i dążą do dalszego przyłączenia monomeru, tworząc trimer aktywny (4).



Na przebieg polimeryzacji ma wpływ przede wszystkim charakter chemiczny samej cząsteczki monomeru.

Np. polimeryzacja etylenu i jego podstawionych pochodnych przebiega z różną łatwością zależnie od podstawnika:

$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	polimeryzuje się	trudno
$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	„	„ łatwo
$\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$	„	„ „
$\text{CHCl} = \text{CCl}_2$	„	„ trudno

Ogólnie można powiedzieć, że cząsteczka tym łatwiej się polimeryzuje, im bardziej jest niesymetryczna, chociaż nie jest to regułą zawsze słuszną.

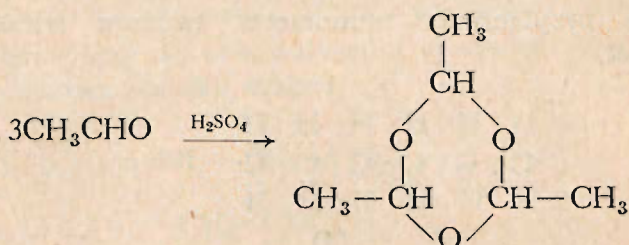
III—3. Urywanie się łańcucha

Nie jest znana przyczyna, dla której w pewnym momencie wzrost łańcucha ulega zahamowaniu. Prawdopodobnie jest kilka rodzajów „urywania się łańcucha“ pod wpływem rozmaitych przyczyn.

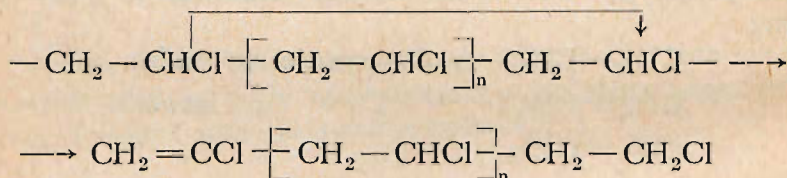
Najprostszym przypadkiem jest łączenie się sąsiednich łańcuchów końcami w wielkie pierścienie.

Prostym przykładem polimeru o niskim stopniu polimeryzacji trimeru pierścieniowego są takie produkty polime-

ryzacji aldehydów, jak np. trimer aldehydu octowego, tzw. paraldehyd:



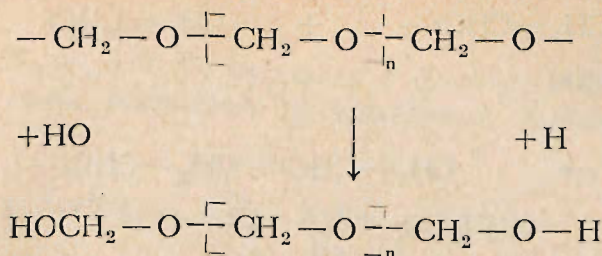
W innych przypadkach zakładamy, że w pewnym momencie następuje wewnętrzne wysycenie wolnych wartościowości aktywnego polimeru, np. w myśl schematu:



Polączone to jest z wędrówką wodoru z jednego końca łańcucha na drugi.

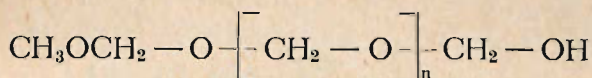
Bardzo często następuje urywanie się łańcucha wskutek tego, że wolne wartościowości na końcu łańcucha wysycają się obcą substancją, np. rozpuszczalnikiem, śladami wilgoci itp. Tego rodzaju zakończenie łańcuchów podał już Lourenço w opisanym wyżej polimerze tlenku etylenu, w którym do końców łańcucha przyłącza się cząsteczka wody w postaci jonów H^+ i OH^- .

Okazuje się, że pomiędzy różnymi postaciami polimerów formaldehydu istnieją polimery łańcuchowe, w których zakończenie łańcucha powstaje również pod wpływem przyłączenia cząsteczki wody:



Tworzą się więc grupy hydroksylowe, jako „końcowe“.

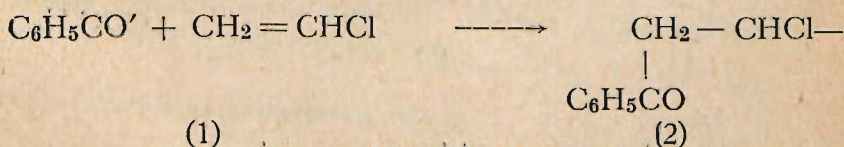
Jeżeli zastosujemy alkohol metylowy, jako środowisko, w którym przebiega polimeryzacja, to jedną z grup końcowych jest grupa metoksylova, podczas gdy druga jest wodorotlenowa:



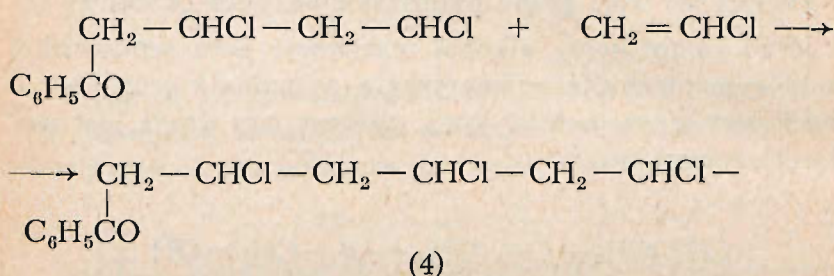
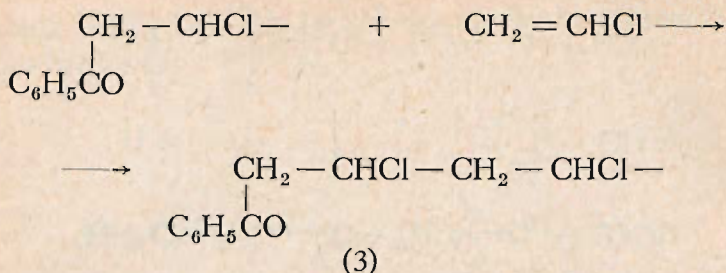
W obydwu przypadkach udało się stwierdzić analitycznie obecność grup wodorotlenowych oraz w drugim przypadku — grupy metoksylowej.

Schemat inicjowania reakcji pod wpływem katalizatorów, tworzenia się łańcuchów i ich rozrywania się może być wyobrażony również następującym schematem:

A. Katalizator, np. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$ wyzwala wolny rodnik, np. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}'$, który przyłącza się do monomeru (1), np. chlorku winylu, tworząc nowy wolny rodnik (2):

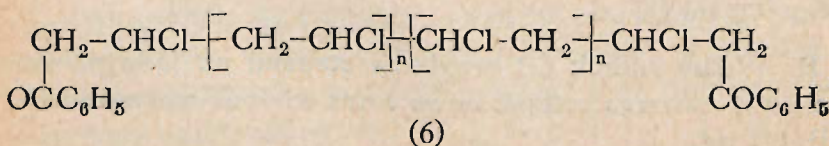
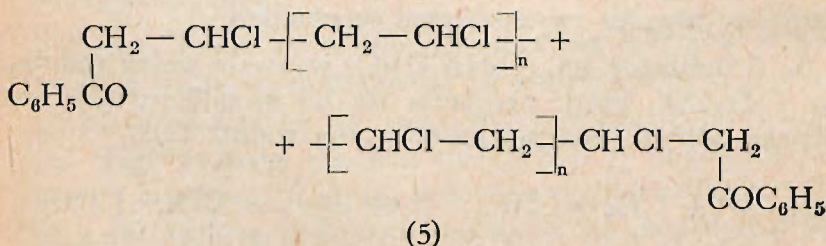


B. Wolny rodnik (2) przyłącza etapami po jednym monomerze, tworząc kolejno nowe coraz większe wolne rodniki (3), (4) itd.



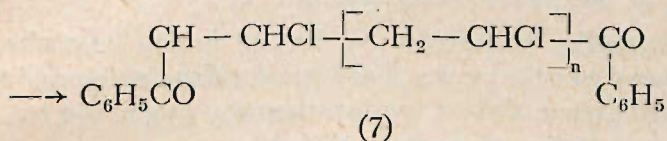
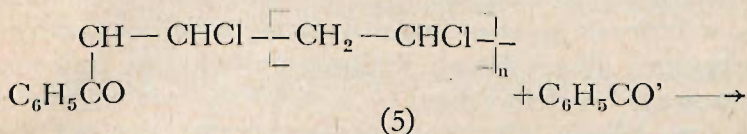
C. Długi łańcuchowy wolny rodnik (5) może stracić swą aktywność i nie rośnie dalej, jeżeli:

a) dwa takie rodniki łączą się razem w dłuższy łańcuch (6) np.:



albo

b) wolny rodnik (5) przylacza z drugiego końca drugi wolny rodnik pochodzący z katalizatora, tworząc polimer (7)



IV. Ciężar cząsteczkowy

Przeciętny stopień polimeryzacji może być określony pomiarem przeciętnego ciężaru cząsteczkowego. Znajomość tej wielkości jest ważna zarówno ze względów teoretycznych, jak i praktycznych. Wielkość ciężaru cząsteczkowego wpływa bowiem bardzo znacznie na takie własności fizyczne polimeru, jak rozpuszczalność, hygroskopijność, lepkość, własności dielektryczne. Ogólnie rzecz biorąc, rozpuszczalność jest tym mniejsza a lepkość tym większa, im większy jest ciężar cząsteczkowy.

Istnieje kilka metod określania ciężaru cząsteczkowego związków wielocząsteczkowych.

IV—1. Określanie grup końcowych

Większość polimerów naturalnych i syntetycznych zawiera na końcach łańcucha grupy charakterystyczne, których ilość może być określona analitycznie i stąd wyznaczyć można długość łańcucha.

Rodzaj tych grup zależy od rodzaju monomeru (czy monomerów), biorących udział w reakcji polimeryzacji lub też w reakcji urywania się (zakończenia) łańcuchów.

Może to być grupa karboksylowa, występująca w polimerach kondensacyjnych typu poliestrów i poliamidów, w których polimer jest utworzony z jednej cząsteczki bifunkcyjnej, albo z kwasu wielozasadowego, np. ftalowego, adypinowego, maleinowego — i alkoholu wielowartościowego (np. glikolu, gliceryny, pentaerytrytu), czy też dwuaminy (np. heksametylenodwuaminy).

W przypadku poliestrów na drugim końcu łańcucha jest grupa wodorotlenowa, w przypadku poliamidów — grupa aminowa. Grupa wodorotlenowa występuje też jako zakończenie polimerów addycyjnych.

Polimery addycyjne mogą mieć na jednym końcu łańcucha wiązanie podwójne, które jednak trudno wykryć analitycznie.

W polimerach naturalnych takich, jak np. celuloza, końcową grupą może być wolna grupa aldehydowa końcowej reszty glukozy.

Stosowane są następujące metody analityczne określania liczby wolnych grup:

Karboksylowa	— miareczkowaniem
Wodorotlenowa	— acetylowaniem albo metylowaniem
Aminowa	— dwuazowaniem
Aldehydowa	— roztworem Fehlinga
Wiązanie podwójne	— bromowaniem lub katalitycznym uwodornieniem.

Zaletą tych metod jest to, że mogą być stosowane tam, gdzie inne (np. określenie lepkości, ciśnienia osmotycznego) wskutek istnienia budowy siatkowej polimeru lub jego nierozpuszczalności zawodzą.

IV—2. Ciśnienie osmotyczne

Metoda określania ciężaru cząsteczkowego z oznaczenia ciśnienia osmotycznego jest metodą, która może być stosowana z powodzeniem zarówno do badania substancji o małej cząsteczce jak i substancji wielkocząsteczkowych.

Przeciętny ciężar cząsteczkowy wyznacza się z równania:

$$\frac{p}{c} = \frac{RT}{M} + \frac{RT}{V_r d^2} \left(\frac{1}{2} - \mu \right) c \quad (1)$$

gdzie: p — ciśnienie osmotyczne

R — stała gazowa

T — temperatura bezwzględna

M — przeciętny ciężar cząsteczkowy

c — stężenie polimeru

V_r — objętość molowa rozpuszczalnika

d — gęstość polimeru

μ — stała wyrażająca oddziaływanie rozpuszczalnika na poszczególne segmenty rozpuszczonej wielkiej cząsteczki.

IV—3. Sedymentacja

Pomiar sedymentacji dokonywany w ultra-wirówce Svedberga, w której siła odśrodkowa przewyższa 10^5 — 10^6 razy siłę ciężenia ziemskiego, umożliwia obliczenie przeciętnego ciężaru wielkich cząsteczek według równania:

$$M = \frac{RTs}{D(1 - V_\rho)} \quad (2)$$

gdzie: s — stała sedymentacji

D — stała dyfuzji

V — objętość właściwa suchego polimeru

ρ — gęstość rozpuszczalnika.

Stałą sedimentacji znajdujemy z równania:

$$s = \frac{dx}{dt} \cdot \frac{1}{\omega^2 x} \quad (2a)$$

gdzie: x — odległość obiektu od osi obrotu wirówki

t — czas

ω — szybkość kątowna.

IV—4. Rozproszenie światła

Pomiar polega na pomiarze rozproszenia promienia monochromatycznego padającego pod kątem $30\text{--}150^\circ$ na roztwór substancji wielkocząsteczkowej.

Przeciętny ciężar cząsteczkowy określa się z równania:

$$\frac{c}{\tau} = \frac{1}{H} \left[\frac{1}{M^2} + \frac{2B}{RT} c + \dots \right] \quad (3)$$

gdzie: τ — mętność roztworu,

H — stała zależna od długości fali promienia oraz współczynnika załamania światła roztworu i rozpuszczalnika

B — wielkość obliczana z równania:

$$B = \left(\frac{1}{V_\tau d^2} - \mu \right) \quad (3a)$$

gdzie — V_τ , d i μ ma te same znaczenia, co i w równaniu (1).

Powyższe trzy metody dają możliwość bezwzględnego określenia przeciętnego ciężaru cząsteczkowego. Prócz tego

istnieją metody porównawcze, z których najbardziej znana jest metoda określenia lepkości.

IV—5. Lepkość

Opierając się na prawie Einsteina, tyżącego się lepkości roztworów, Staudinger wyprowadził wzór dla cząsteczek podłużnych:

$$M = \frac{1}{k} \cdot \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (4)$$

gdzie: k — stała zależna od rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej

η_{sp} — lepkość właściwa, której definicja wypływa z równania

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_c - \eta_o}{\eta_o} \quad (4a)$$

gdzie: η_o — lepkość rozpuszczalnika

η_c — lepkość roztworu o stężeniu c .

Kraemer (1938) udowodnił istnienie zależności liniowej między lepkością a ciężarem cząsteczkowym, przy czym modyfikuje wzór Staudingera, wprowadzając pojęcie lepkości istotnej (intrinsic viscosity) η_i

$$\eta_i = \frac{\eta_{sp}}{c} = \left(\frac{\ln \eta_r}{c} \right)_{c \rightarrow 0}$$

gdzie η_r — lepkość względna, tj. stosunek lepkości badanej do lepkości rozpuszczalnika.

Stąd wzór Kraemera ma postać:

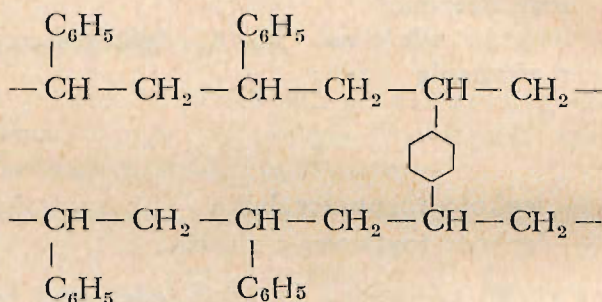
$$M = k' \cdot \eta_i \quad (5)$$

Określanie ciężaru cząsteczkowego przez oznaczenie lepkości wymaga doświadczalnego określenia stałej k i k' . Do

tego celu trzeba mieć polimer wzorcowy, pochodzący z tego samego monomeru o znanym ciężarze cząsteczkowym, określonym jedną z metod, opisanych poprzednio.

Wzory Staudingera i Kraemera są słuszne tylko dla polimerów łańcuchowych, w których nie występują wiązania poprzeczne. Obecność takich wiązań wielokrotnie powiększa lepkość roztworu i oczywiście uniemożliwia zastosowanie wzoru.

Staudinger przyrządził polimery styrenu, do którego dodawał pewną ilość dwuwinylobenzenu, tworząc w ten sposób wiązania poprzeczne:



Dodanie zaledwie 0,0025% dwuwinylo-benzenu prowadzi do utworzenia polimeru o lepkości dwukrotnie wyższej niż z czystego polistyrenu, otrzymanego w tych samych warunkach.

IV—6. Frakcjonowanie polimerów

Zarówno polimery naturalne, jak i otrzymane syntetycznie rzadko kiedy występują w postaci produktu jednolitego i odpowiadającego ciężarowi cząsteczkowemu w wąskich granicach. Zazwyczaj składają się one z mieszaniny polimerów, których ciężar cząsteczkowy waha się w szerokich granicach.

Ciężary cząsteczkowe układają się (jak zwykle we wszystkich zjawiskach, które podlegają prawom statystyki)

w krzywą Gaussa w układzie osi: ciężar cząsteczkowy — procentowa zawartość frakcji.

Frakcjonowanie zazwyczaj dokonywane jest stopniowym wytrącaniem frakcji przez dodawanie cieczy wytrącającej do roztworu, np. dodawaniem toluenu do acetonowego roztworu estrów celulozy. Na początku wytrąca się frakcja najtrudniej rozpuszczalna, o największym ciężarze cząsteczkowym, pod koniec — frakcja najbardziej rozpuszczalna, a więc o ciężarze najmniejszym.

Signer i Gross (1934) zastosowali ultrawirówkę do rozfrakcjonowania polistyrenu o ciężarze cząsteczkowym przeciętnym 80000. Uzyskali oni następujące wyniki:

Ilość frakcji	Ciężar cząsteczkowy
0,2 %	25— 35000
1,7 %	35— 45000
3,6 %	45— 55000
8,4 %	55— 65000
20,0 %	65— 75000
23,8 %	75— 85000
20,2 %	85— 95000
10,4 %	95—105000
6,0 %	105—115000
3,3 %	115—125000
1,7 %	125—135000
0,5 %	135—145000
0,2 %	145—155000

V. Trwałość wiązań tworzących wielkie cząsteczki

Pomimo że wiązania między elementami monomerycznymi łańcuchów polimerów znakujemy w sposób taki sam, jak zwykle wiązania w związkach organicznych, to jednak należy stwierdzić, że wiązania te nie są identyczne z wiązaniami, do których się przyzwyczailiśmy.

Świadczy o tym chociażby fakt łatwej depolimeryzacji łańcuchów pod wpływem zwykłego rozpuszczania. Zjawiskiem ogólnie znanym jest, że lepkość bezpośrednio po rozpuszczeniu polimeru jest wysoka i stopniowo maleje, aż dojdzie do pewnej wartości granicznej. Tłumaczymy sobie to tym, że rozpuszczalnik niejako wciska się w łańcuchy polimeru i powoduje ich rozszczępienie i skrócenie.

Okazuje się, że polimery o ciężarze cząsteczkowym powyżej pewnej granicy mają wiązania nietrwale, które łatwo ulegają pękaniu.

Zauważono więc (np. R. M. Thomas i inni — 1940), że poliizobutylen o ciężarze cząsteczkowym równym 275000, jako ustalonym w roztworze w n-heptanie ulec może dalszej depolimeryzacji po prostu pod wpływem silnego wstrząśnięcia. Ciężar cząsteczkowy spada wówczas do ca 150000.

Zjawisko to zauważono również w przypadku innych związków wielkocząsteczkowych, takich jak np. octan poliwinyłu. Aby wytłumaczyć je, musimy do pomocy przywołać wiązania Van der Waalsa. Sądzymy, że bardzo duże cząsteczki są między sobą powiązane tymi właśnie siłami.

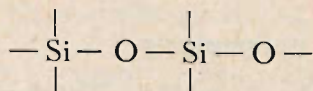
Nadto sądzymy, że w pewnych polimerach łańcuchowych poszczególne łańcuchy są przyciągane wzajemnie siłami Van der Waalsa. Takie przyciąganie się wzajemne cząsteczek łańcuchowych istnieje np. w kauczuku. Wskutek słabszych sił tego rodzaju wytrzymałość mechaniczna kauczuku w kierunku poprzecznym jest znacznie mniejsza niż w kierunku podłużnym.

VI. Z nowszych zdobyczy w dziedzinie chemii polimerów

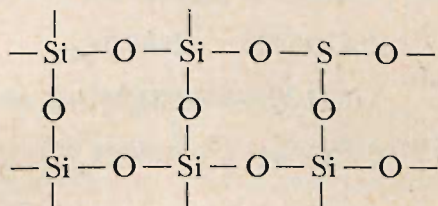
VI—1. Polimery krzemowe

W 1937 r. radziecki chemik Andrianow uzyskał patent na żywicę syntetyczną krzemo-organiczną. W kilka lat po-

tem zaczęły ukazywać się w innych krajach liczne patenty. Polimery krzemo-organiczne zawierają łańcuch



Polimery mogą istnieć również w postaci siatkowej



albo też pierścieniowej. Znane są polimery o rozmaitych własnościach fizycznych i mechanicznych; mogą to być żywice twarde, oleje i woski, żywice kauczukowate. Oznaczają się przede wszystkim dużą odpornością wobec wysokiej temperatury.

Wiązania $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ okazują się znacznie trwalsze niż wiązania $-\text{Si}-\text{Si}-$ albo $-\text{Si}-\text{C}-$.

VI—2. Poliestry

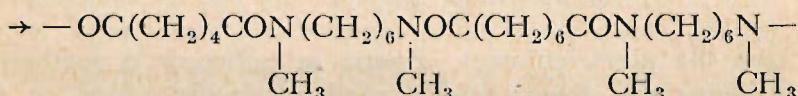
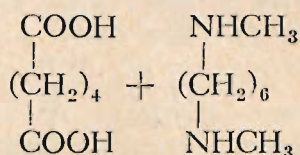
Jednym z nowszych poliestrów jest tzw. Terylen (1946) otrzymywany przez polikondensację kwasu tereftalowego z glikolem etylenowym. Tak przyrządzony poliester nadaje się doskonale do wyciągania z niego włókna, które według wynalazców (Whinfield i inni) nie ustępuje, a nawet przewyższa włókno Nylonu.

Podobnie jak włókno Nylonu, tak samo włókno Terylenu bezpośrednio po wyciągnięciu nie ma budowy zorientowanej. Budowę tę uzyskuje się przez rozciągnięcie na zimno do długości mniej więcej równej czterokrotnej dłu-

gości początkowej. Otrzymuje się włókno o mikro-budowie silnie zorientowanej, o wysokiej wytrzymałości mechanicznej.

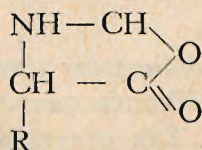
VI—3. Syntetyczne polipeptydy

Dokonano modyfikacji włókna Nylonu, polegającej na tym, że kwas adypinowy kondensuje się nie z heksametyleno-dwuaminą, lecz jej metylowaną pochodną:

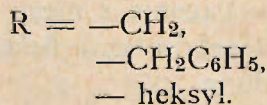


Okazało się, że włókno z tej substancji posiada nadzwyczajne własności, gdyż jest niezwykle elastyczne i pod tym względem znacznie przewyższa kauczuk.

Z innych polimerów należących do tej grupy ważne są polimery, otrzymywane z bezwodników α -aminokwasów ogólnego typu



gdzie

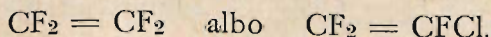


VI—4. Związki fluoru

Pochodne etylenu podstawione fluorem (np. fluorek winylu) coraz więcej zwracają na siebie uwagę jako źródła po-

limerów. Polimery fluorowane odznaczają się wielką odpornością wobec temperatury oraz wobec chemikalii.

Nowością są silnie fluorowane pochodne etylenu, np.

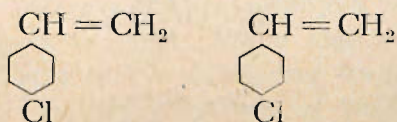


Tworzą one polimery, które są nadzwyczaj odporne na działanie temperatury i nie ulegają rozkładowi nawet w temperaturze 400°.

VI—5. Podstawione pochodne styrenu

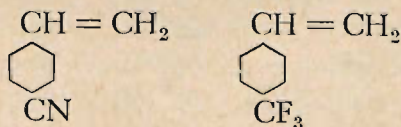
Jak wiadomo, styren dodawany do butadienu zmienia i ulepsza własności polimeru. Różne podstawione pochodne styrenu są obecnie stosowane do modyfikowania kauczuku.

Do takich pochodnych styrenu należą np. pochodne chlorowe:

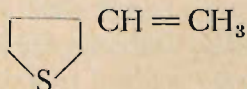


Nadają one kauczukowi butadienowemu lepsze własności dielektryczne oraz podwyższają temperaturę mięknięcia.

Z innych pochodnych wspomnieć należy o substancjach:

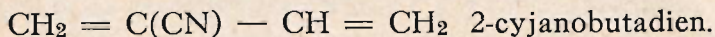
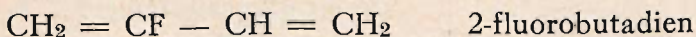


oraz o winylo-tiofenie



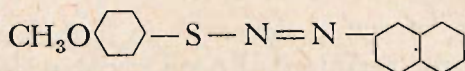
VI—6. Podstawione pochodne butadienu

Bardzo interesujące wyniki uzyskano przez polimeryzację następujących podstawionych pochodnych butadienu.

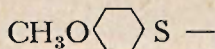


VI—7. Nowy rodzaj katalizatorów polimeryzacji

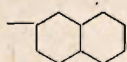
Nowym rodzajem katalizatorów polimeryzacji są substancje o budowie typu:



Pod wpływem wody utlenionej rozpada się ona na 3 części: wydziela się azot i tworzą się dwa wolne rodniki:



oraz



które działają bardzo aktywnie, pobudzając monomery do polimeryzacji.