

# Iontové polymerizace

## Podmínky vzniku makromolekuly

### 1) chemická podmínka

Výchozí nízkomolekulární látka(y) musí být z pohledu polymerní reakce nejméně dvoufunkční

### 2) termodynamická podmínka

Změna Gibbsovy energie musí být menší nebo rovna nule

### 3) kinetická podmínka

- Molekula musí být snadno aktivovatelná
- rychlost polymerizace musí být daleko rychlejší než další reakce probíhající v systému
- Vhodně zvolený mechanismus

## Základní typy polymerizací

### ○ Řetězové polymerizace

- radikálové

- iontové: aniontové, kationtové

- polymerizace za otevření kruhu

- koordinační polymerizace

Zieglerovy-Nattovy katalyzátory  
metallocenové katalyzátory

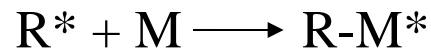
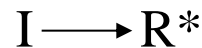
### ○ Stupňovité polymerizace

- polykondenzace
- polyadice

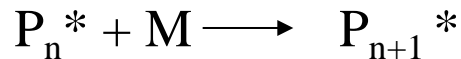
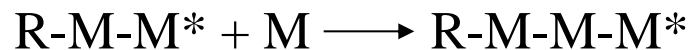
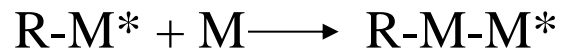
# princip řetězových polymerizací

**Opakovaná adice** mol. monomeru na **růstová centra** (vysoce reaktivní meziprodukty - radikály, ionty..)

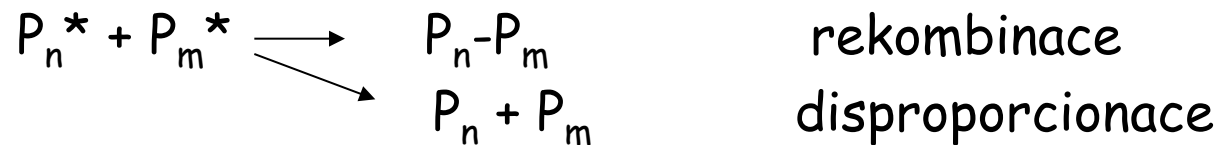
**Iniciace** - molekula monomeru se aktivuje působením iniciátoru (E)



**Propagace** - dochází k růstu řetězce makromolekuly (přesun R)



**Terminace** - dochází k ukončení růstu řetězce makromolekuly



# Charakterické znaky řetězových polymerizací

- Molekuly rostou opakovanou adicí na aktivní centrum.
- Koncentrace monomeru se snižuje postupně v průběhu polymerizace.
- Pro vznik vysokomolekulárního polymeru nejsou nutné dlouhé reakční časy.
- Průměrný polymerační stupeň se mění s časem jen málo.
- Koncentrace rostoucích molekul je malá ( $10^{-8}$  až  $10^{-3}$  M).
- Čas potřebný k vytvoření dlouhé makromolekuly je řádově několik sekund.

# Iontové polymerizace

# Iontové polymerizace

## Předpoklady:

- aniontové, kationtové - v závislosti na typu rostoucího aktivního centra

## Porovnání s radikálovými polymerizacemi:

- více selektivní (monomery: dvojná/trojná vazba CC - stabilizace iontových RC, C=heteroatom)
- citlivé na přítomnost nečistot a vody
- dražší (komplikace s podmínkami)
- nelze dojít ke končení růstu řetězce rekombinací
- jsou rychlejší (možná vyšší koncentrace růstových center)
- kationtová (polyisobutylem), aniontová (formaldehyd), **cyklické**

## Vznik vysokomolekulárního polymeru



Dostatečná doba života rostoucího makroiontu  
(forma RC - prostředí rce)

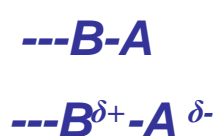


- Potlačení terminačních a přenosových reakcí - nízká polymerační teplota
- Stabilizace rostoucího aktivního centra solvatací



## Solvatace

Schopnost rozpouštědla působit na iontový pár aktivního centra



Kovalentní  
vazba

Kontaktní  
iontový pár

Solvatovaný  
iontový pár

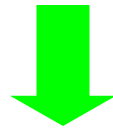
Volné ionty



Reaktivita

**Volba rozpouštědla**  
(polarita, solvatační schopnost)

Nejlépe solvataci zajišťují polární rozpouštědla (voda, alkoholy, ketony)



Často ale zastavují růst aktivního centra přenosem nebo tvorbou stabilního radikálu (reakce s iniciátory)



Použití středně (málo) polárních rozpouštědel

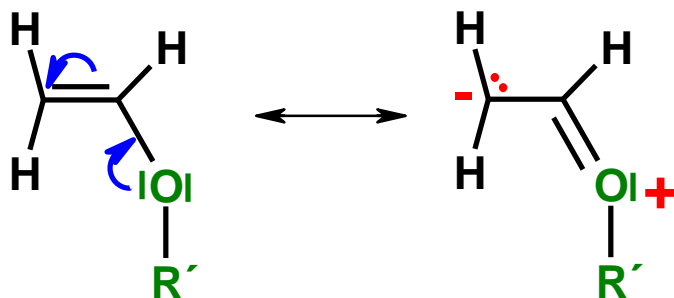
Kationtová polym. - objemný  
protion ( $\text{BF}_3\text{OH}^-$ ) - snadná  
polarizace i v méně polárním  
rozpouštědle:  
benzen, nitrobenzen,  
dichlormethan

Aniontová polym. - malý  
protion  
( $\text{Na}^+$ ) - pro solvataci nutno  
použít polární rozpouštědla:  
tetrahydrofuran

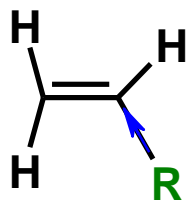
# Kationtové polymerizace

## Vinylové monomery s elektrondonorním substituentem

- zvyšuje elektronovou hustotu na dvojně vazbě
- Umožněn vznik kationtových RC - **karbokationt**



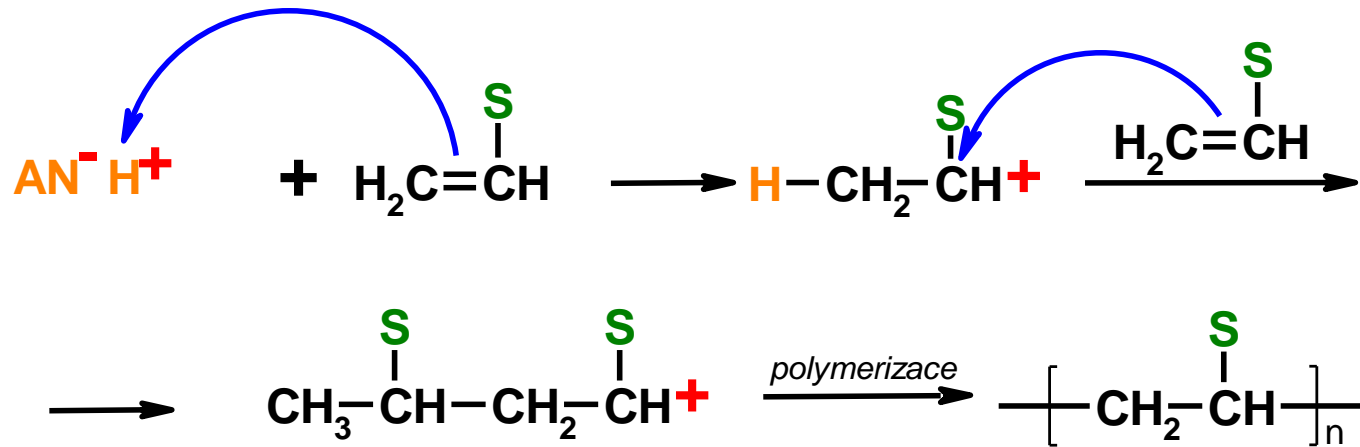
kladný mezomerní efekt  
*alkoxy-, fenyl- substituent*



kladný indukční efekt  
*alkyl- substituenty*

**Elektronodonorní substituent**

- zvyšuje elektronovou hustotu na dvojně vazbě
- **S** = alkyl-, alkenyl-, alkoxy-, fenyl-
- mohou polymerizovat **kationtově** - růstové centrum je kation

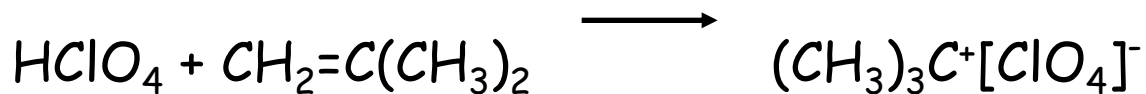
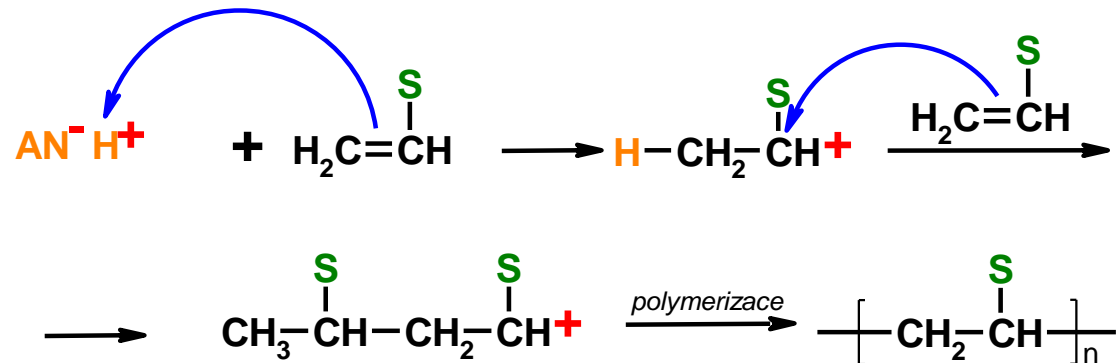


Kationtově se polymerizují alkylvinylethery, 2-methylpropen, isopren,  $\alpha$ -methylstyten, buta-1,3-dien, styren.

# Kationtové polymerizace

**Iniciace:** (adici elektrofilní částice na monomer)

- **Silné kyseliny** (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>COOH)
- Nejsou využívány často pro vysokou nukleofilitu aniontu (HX) reaguje s karbokationtem za vzniku kovalentní vazby (zánik RC)
- M cca 10<sup>3</sup> g/mol

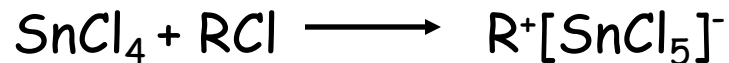
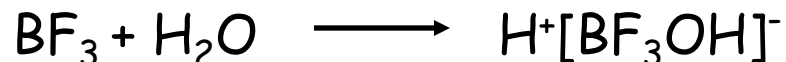


polyisobutylen

## Kationtové polymerizace

### Iniciace:

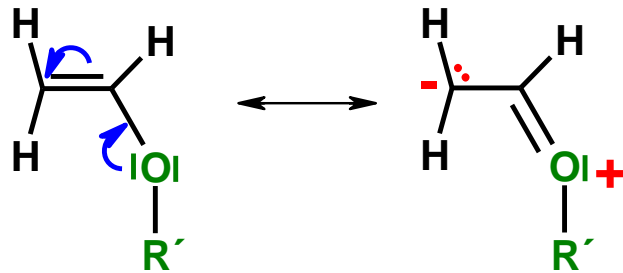
- **Lewisovy kyseliny** ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  atd.)
  - Silné akceptory el. párů
  - Nejpoužívanější iniciátory kationtové polymerizace
  - Samy o sobě neposkytují kladně nabitou částici
  - Pro jejich funkci jako iniciátoru potřebují **koiniciátor**  
-donor protonu/karbokationtu



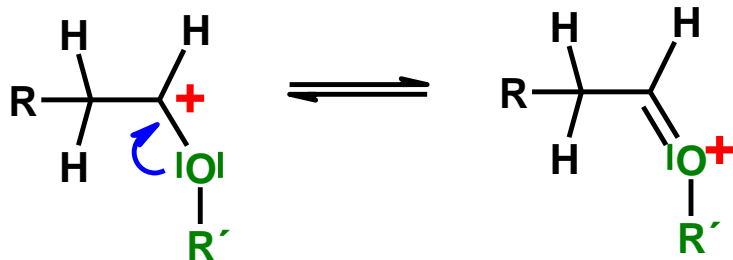
Hlavní výhodou je nízká nukleofilita komplexních aniontů ve srovnání s protonovými kyselinami. V roztoku jsou plně disociovány.

Propagace:

- Růstovým centrem jsou převážně iontové páry
- Reakce probíhá v nepolárním nebo slabě polárním prostředí
- Adice monomeru na růstové centrum („vsouvání“ mezi karbokation a záporný protion)
- Průběh polymerizace závisí na: (I efekt, M efekt)



schopnosti substituentu  
posilovat nukleofilitu  
dvojně vazby



stabilizaci  
karkokationtu  
růstového centra





## Terminace:

Rostoucí centra není možné ukončit rekombinací - stejně nabitá aktivní centra **se odpuzují**.

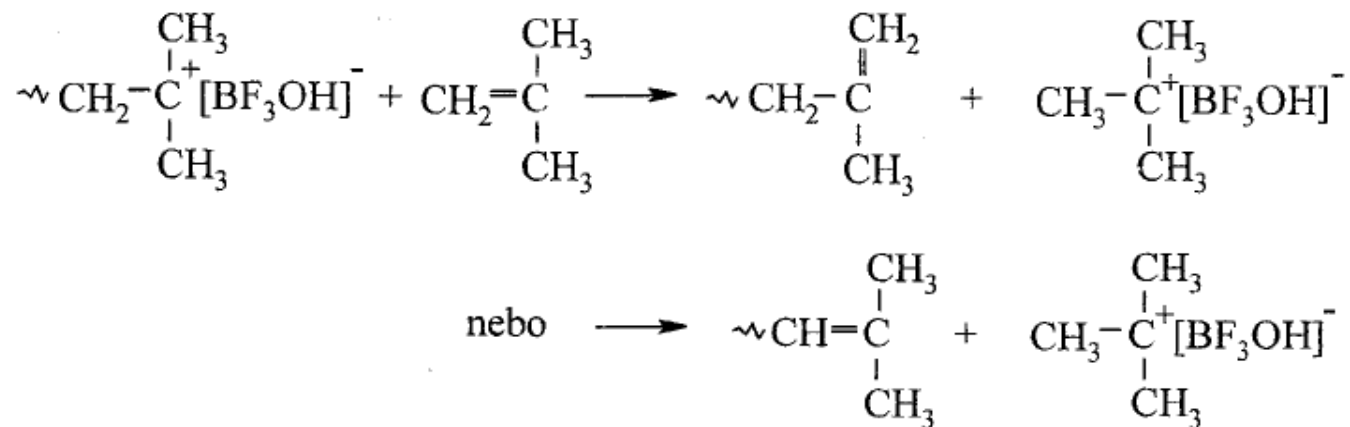
Ze stejného důvodu není možná ani disproportionace.

**Končení řetězce je většinou spojeno s přenosovou reakcí**

Přenos na monomer:

Nejvýznamnější přenos v kationtové polymerizaci:

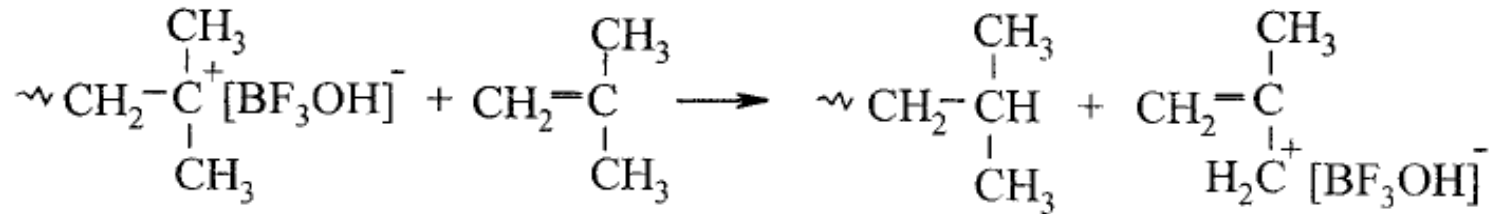
- Přenáší se proton z aktivního centra na monomer a vzniká makromolekula s nenasycenou koncovou skupinou.



Přenos na monomer:

Nejvýznamnější přenos v kationtové polymerizaci:

- Přenos hydridového iontu z monomeru na rostoucí karbokation



Zánikem rostoucího centra makroradikálu současně vzniká nové růstové centrum (nezaniká kinetický řetězec).



**Přenos má vliv na výsledný průměrný polymerační stupeň.**

Přenos na monomer má vyšší aktivační energii než propagace.

S rostoucí teplotou roste i přenos na monomer (pokles  $M$ ).

## Další způsoby ukončení růstu řetězce:

Přenos na protion (spontánní terminace, zánik kinetického centra)

Přenos na polymer (např. u polypropylenu)

Přenos na rozpouštědlo (aromatická rozpouštědla, ethery)

Ukončení růstu řetězce přidavkem nukleofilního činidla (nečistoty)

Desaktivace iniciátoru - silné nukleofily ( $H_2O$ ,  $-OH$ ,  $-COOH$ ) -  
rychlé zastavení polymerizace

Živé polymerizace - nedochází k zániku růstových center a ty  
jsou zachována až do úplného vyčerpání monomeru

Možnost přenosové rce závisí na reaktivitě  $RC$  - míře  
ionizace/disociace (**rozpouštědlo,  $T$ , struktura protiontu**)

Velice málo se tato polymerizace používá v průmyslu

Důvody

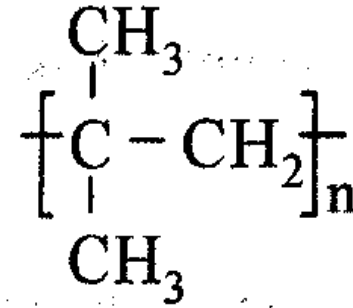
- Velká reaktivita a zároveň nestabilita makroiontu
- Náklady na rozpouštědla

Table 8-9 Industrial cationic homopolymerizations. <sup>a)</sup> Less than 3 % isoprene as comonomer; <sup>b)</sup> aliphatics from the C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> fraction of the steam cracking of crude oil (volume II), aromatics from the C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub> fraction; <sup>c)</sup> + 6 % allyl glycidyl ether; <sup>d)</sup> e.g., glycidyl ether based on bisphenol A, cycloaliphatic epoxides, etc.; AlCl<sub>3</sub> and BF<sub>3</sub> are usually used with water as "cocatalyst" (see p. 256).

Monomer	Initiator	Polymer application
Isobutene <sup>a)</sup>	AlCl <sub>3</sub>	elastomers, adhesives, viscosity improvers
Indene-coumarone resin	AlCl <sub>3</sub> , BF <sub>3</sub>	sealants, coatings
Petroleum resins <sup>b)</sup>	AlCl <sub>3</sub> , BF <sub>3</sub>	adhesives, printing inks, rubber additives
Alkyl vinyl ethers	BF <sub>3</sub>	adhesives, plasticizers, textile additives
Epichlorohydrin	AlEt <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O/acetyl acetone	elastomers
Propylene oxide <sup>c)</sup>	AlEt <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O/acetyl acetone	elastomers
Epoxides <sup>d)</sup>	BF <sub>3</sub> ·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	coatings, adhesives, casting resins
Tetrahydrofuran	HClO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HSO <sub>3</sub> F+SO <sub>3</sub>	soft segments for elastomers
Ethyleneimine	proton and Lewis acids	paper additives, flocculants
Cyclosiloxanes	strong acids	oils, elastomers, resins

# Polyisobutylene

poly(1,1-dimethylethylen)



Prakticky jediný polymer připravovaný průmyslově kationtovou polymerizací

Polymerizace pomocí Friedelových - Craftsových katalyzátorů

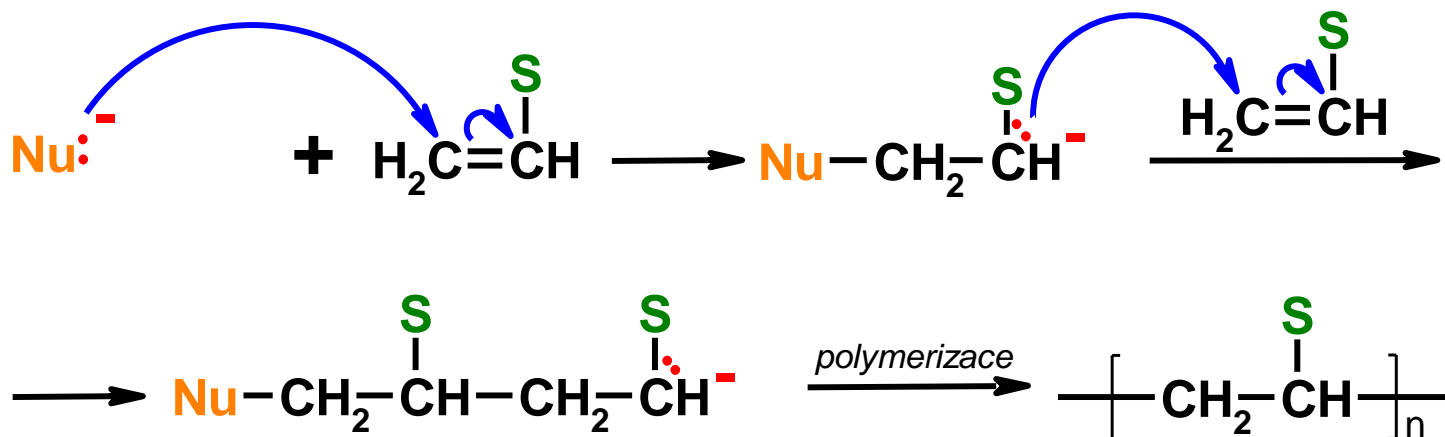
$M_n$  1000 až 300 000.

Použití: složka lepidel, lepicích obalových fólií, báze pro žvýkačky, aditivum pro zlepšení odolnosti HDPE proti praskání

Kopolymer s 0,5 až 3 % isoprenu - **butylkaučuk** - nízká propustnost pro plyny

## 1) Elektronakceptorní substituent

- snižuje elektronovou hustotu na dvojně vazbě
- **S** = -NO<sub>2</sub>, -CO-R, -COOR, -CN,
- mohou polymerizovat **aniontově** - růstové centrum je anion



Růstové centrum je rezonančně stabilizováno.

Aniontově polymerizují olefiny s elektronakceptorními S (schopné rezonančně stabilizovat aniontové RC) : akrylonitril, estery kyseliny akrylové, styren, dieny a dále i cyklické sloučeniny např. laktamy, laktony, oxirany, siloxany.

## Nevýhody oproti radikálové polymerizaci:

- Požití drahých a neekologických rozpouštědel
- Drahé iniciátory

Table 8-2 Industrial anionic homopolymerizations. THF = tetrahydrofuran

Monomer	Monomeric unit	Applications
Butadiene	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ <sup>1)</sup>	elastomers <sup>2)</sup>
Alkyl cyanoacrylates	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}=\text{CH}_2)-$	adhesives (crazy glue)
<b>Formaldehyde</b>	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CN})(\text{COOR})-$	engineering plastics
Ethylene oxide	$-\text{O}-\text{CH}_2-$	thickeners
Propylene oxide	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	polyols
Glycolide	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$	sutures
Lactide	$-(\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2)_2-$	fibers
$\epsilon$ -Caprolactone	$-(\text{O}-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3))_2-$	polymeric plasticizers
$\epsilon$ -Caprolactam	$-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_5-$	thermoplastics
Lauro lactam (dodecanolactam)	$-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_5-$	fibers, sausage casings
Hexamethyl cyclotrisiloxane	$-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{11}-$	elastomers
	$-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$	

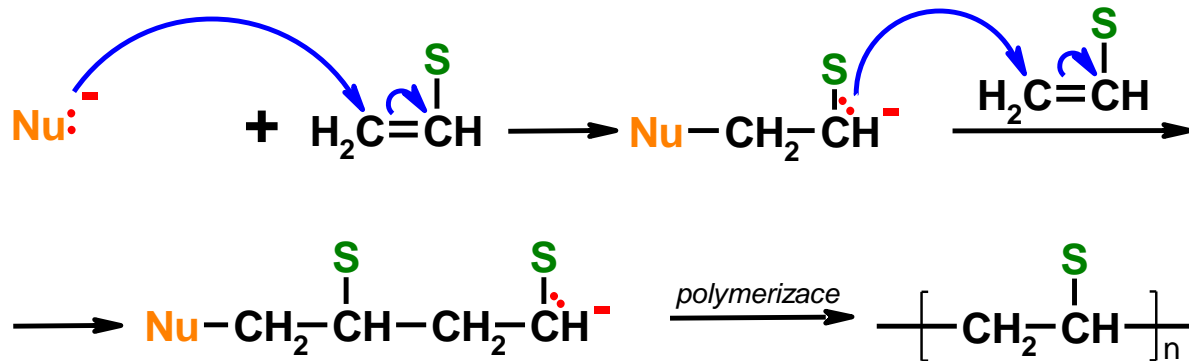
Praktické využití zejména při výrobě kopolymerů



# Aniontové polymerizace

## Iniciace

Volba iniciátoru závisí na typu monomeru (alkalické kovy, slč alkalických kovů)  
Schopnost monomeru polymerizovat aniontově je dána především povahou substituentu.



Substituent je silný akceptor elektronů  
(1-nitro-1-propen), (vinilidenkyanid, estery kys. kyanakrylové)  
Iniciace slabou bází (KHCO<sub>3</sub>), (vlhkost)

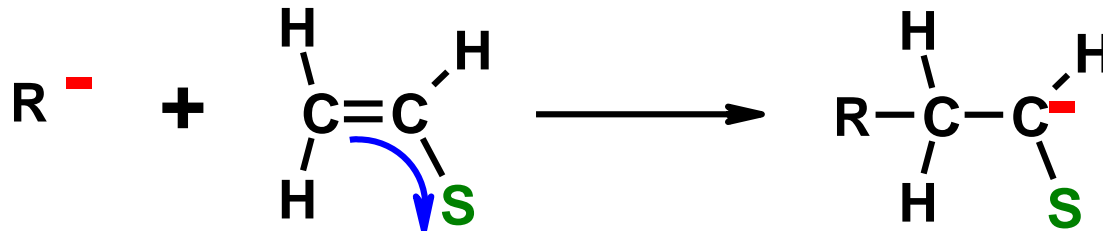
Substituent je středně elektrofilní  
(akrylonitril, akryláty, methakryláty)  
Iniciace střední bází (alkoholáty, aminy, Grignarovy slč)

Substituent je slabý akceptor elektronů  
(styren, butadien)  
Iniciace silnou bází (amid draselný, alkalický organokov např. butyllithium)

!Vliv rovněž: rezonanční stabilizace RC, solvatační schopnost rozpouštědla

Způsoby iniciace: (více způsobů - dle iniciátoru)

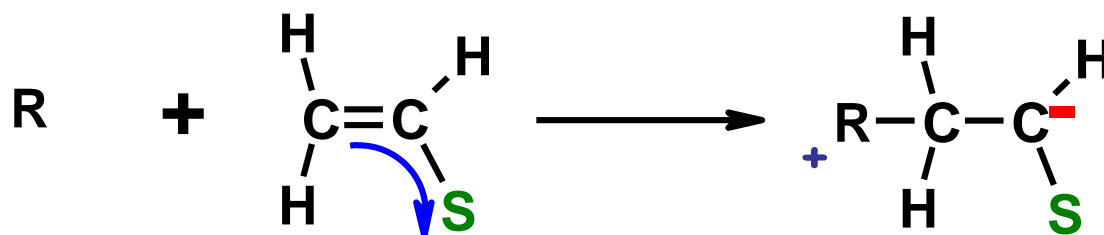
- Adice aniontu iniciátoru (nukleofil) na monomer



Např. polymerizace styrenu pomocí amidu draselného

Způsoby iniciace:

2) Vznik amfiontu (iniciace neutrálními nukleofily)

R = aminy, fosfiny ( $\text{R}_3\text{N}$ ,  $\text{R}_3\text{P}$ )

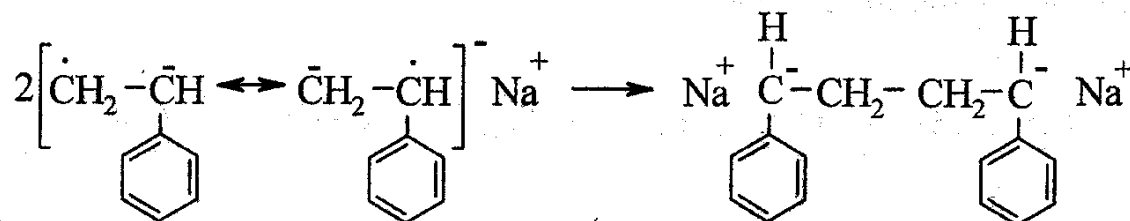
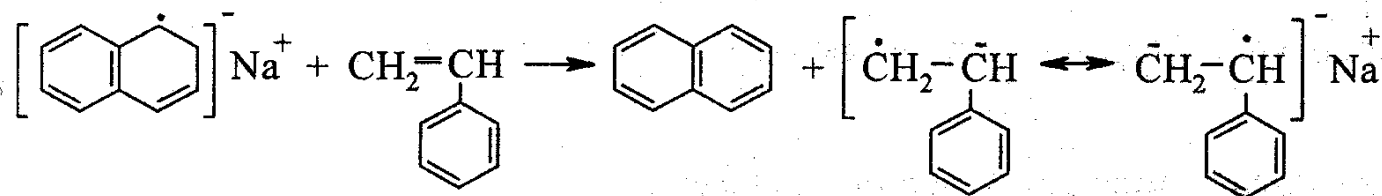
Amfion (zwitterion)

Např. polymerizace akrylonitrilu terciárním fosfinem.

Způsoby iniciace:

## 3) Přenos elektronu

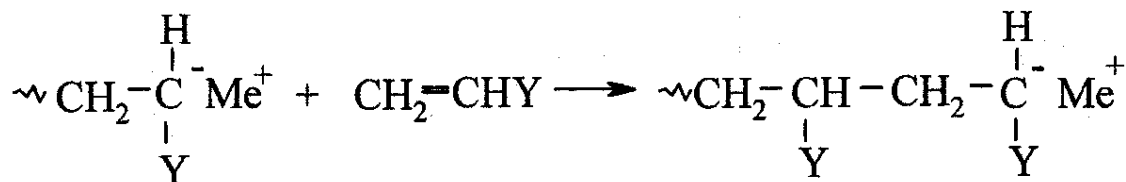
Komplexy alkalických kovů a nenasycenými aromatickými slč  
 Naftalennatrium (Szwarcův katalyzátor): vzniká reakcí sodíku  
 s naftalenem v THF - anionradikál se přenáší na monomer



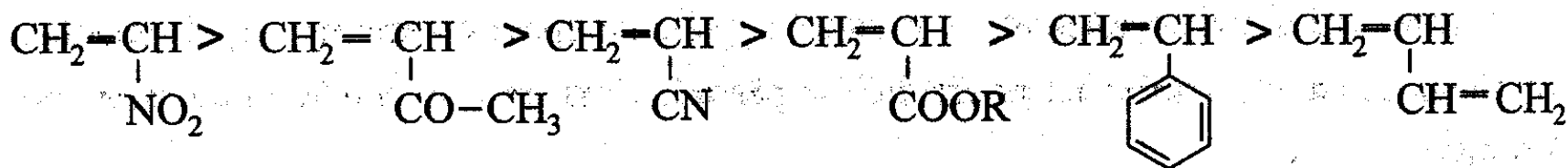
# Aniontové polymerizace

## Propagace

Dochází k adici monomeru na aktivní centrum, kterým je karbanion.



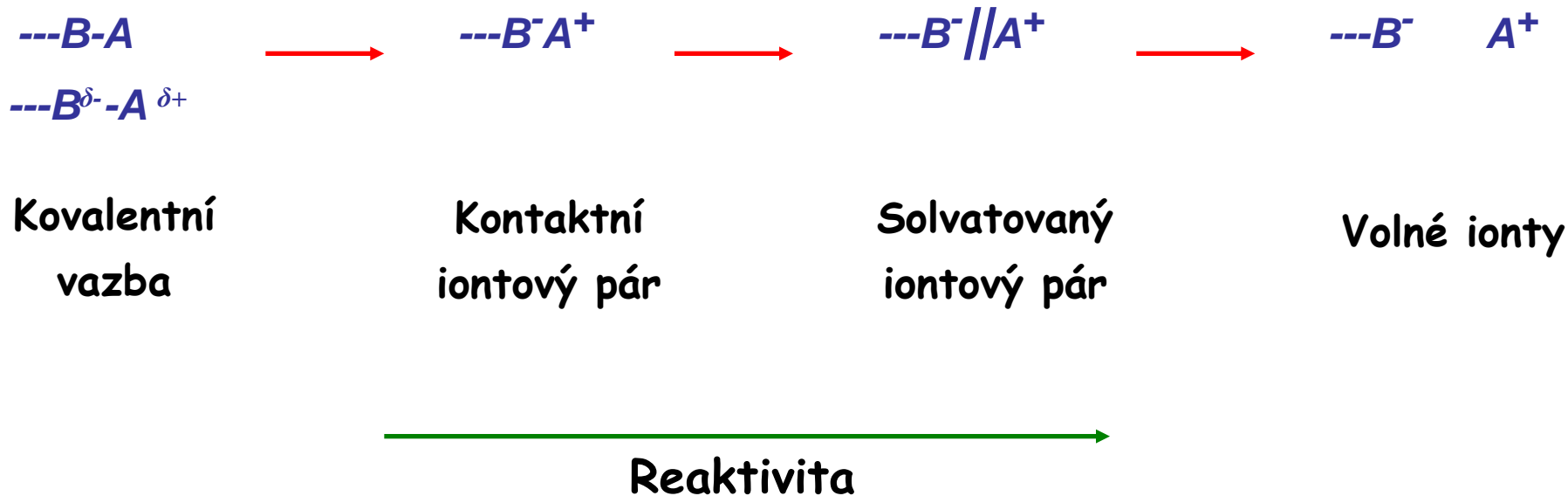
Reaktivita aniontově polymerizujících monomerů klesá v řadě:  
(čím nižší je e hustota na C s dvojnou vazbou, tím výraznější je I a M efekt substituentu a tím snáze probíhá růstová rce)



Přítomnost methylu v a poloze        reaktivitu ,  
methylakrylát je        než methylnmethakrylát.

Rychlost polymerizace závisí na charakteru růstového centra:  
Ten je dán především typem rozpouštědla (solvatace) a teplotou.

### Solvatace



Růstová centra vzniklá aniontovou polymerizací jsou rezonančně stabilizována.

### Stechiometrická polymerizace

- Iniciátor se disociuje velmi rychle a jediným typem růstového centra jsou **volné ionty**.
- Polymerizace styrenu pomocí amidu draselného v amoniaku
- Jestliže již v počátku je k dispozici maximální počet růstových center, pak vzniká téměř uniformní polymer.

### Pseudoaniontová polymerizace

- Provádí se v nepolárních rozpouštědlech.
- Vazba mezi atomem uhlíku a kovu v růstovém centru není disociována, je pouze **polarizována**.
- Použití butyllithia - iniciátor rozpustný v nepolárním prostředí

## Aniontové polymerizace

### Terminace

Na rozdíl od kationtových polymerizací nedochází zde k reakci makroiontu s protiontem za vzniku kovalentní vazby.

Aktivní centra jsou **rezonančně stabilizovaná** - malý sklon k přenosovým reakcím.

Končení může nastat v důsledku nečistot (voda -stopy, alkoholy) - reakcí s těmito látkami dochází k přenosu protonu a ukončení růstu.

Bez přítomnosti nečistot jsou i po vyčerpání monomeru přítomna růstová centra - **živá polymerizace** (polystyren) - terminace záměrně dodaným přenašečem (alkohol)

Polární monomery (methyl-methakrylát, akrylonitril) - monomolekulární terminace (cyklická str. na konci řetězce)



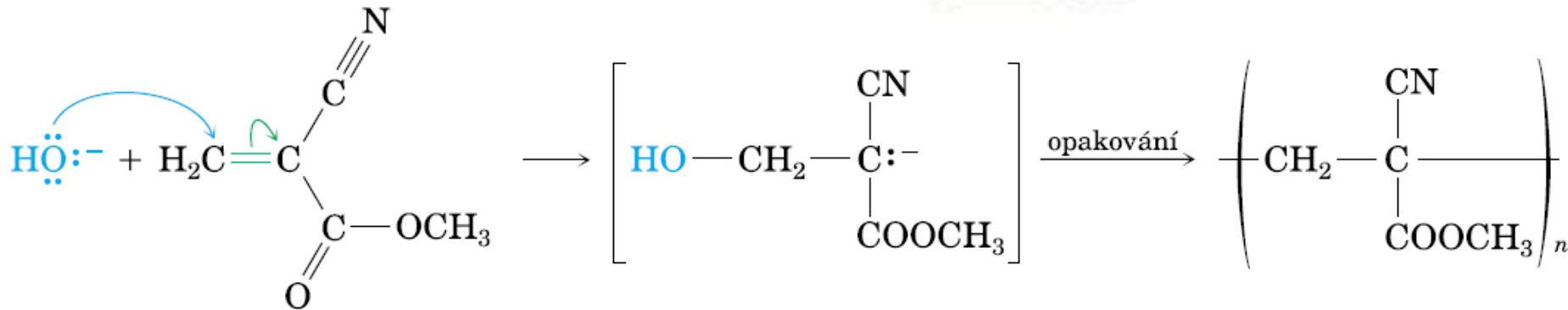
## Aniontové polymerizace

Průmyslově pouze aniontová polymerizace formaldehydu

Pak aniontové polymerizace cyklických monomerů

Aniontová kopolymerizace kopolymerů {polystyren-*blok*-poly(methylmethakrylát)}

Vteřinové lepidlo



**Methyl- $\alpha$ -kyanakrylát**

- estery kys.  $\alpha$ -kyanakrylové
- silně elektrofilní, iniciace polymerizace vlivem vlhkosti

# Koordinální polymerizace

polyinzerce, stereospecifické polymerizace

## Ziegler-Nattovy katalyzátory

### Dvousložkový systém:

1. složka: halogenidy, oxyhalogenidy (a další) **přechodných kovů** IV.-VIII. skupiny (Ti, V, Cr, Mo, Zr)

2. složka: **organometalické slč** - alkyl-, aryl- deriváty, hydridy hliníku, lithia, zinku, cínu atd.

Mohou být heterogenní i homogenní



Katalyzátory s více katal. místy  
Nerozpustné v reakčním prostředí

s jedním katalytickým místem  
rozpustné v reakčním prostředí

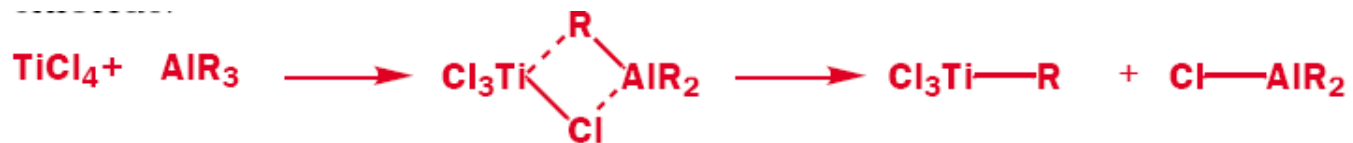
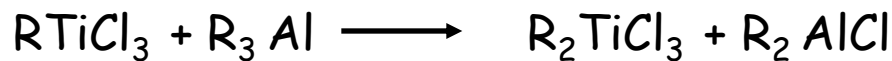
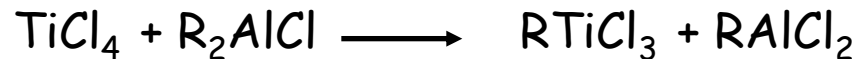
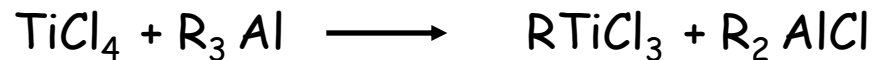
Katalyzují v **každém** kroku (X iniciátory)

**Nejznámější systém:**  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$  s trialkylalumiinem

## Ziegler-Nattovy katalyzátory

Nejznámější systém:  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$  s trialkylalumi- niem - heterogenní katalýza

- Příprava v inertním bezvodém rozpouštědle, při teplotě hluboko pod  $0^\circ\text{C}$ .
- Po smísení obou složek aktivita katalyzátoru vůči nepolárním monomerům postupně vzrůstá - **zrání katalyzátoru** (několik hodin).
- Dochází k výměnným a redukčním reakcím za vzniku řady reaktivních produktů.



## Polyinzerce, stereospecifické polymerizace

### Příprava stereoregulárního polymeru

Polyethylen (HDPE, UHMWPE)

polypropylen	}	<i>izotaktický</i>
poly(but-1-en)		
poly(4-methylpent-1-en)		
polystyren	}	<i>syndiotaktický</i>
1,4-polyisopren	}	<i>cis, trans</i>
1,4-polybutadien		

## Zvýšení účinnosti při heterogenní katalýze

Nanesení katalyzátoru na nosič -  $MgCl_2$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$ .

Účinnost se zvýší až čtyřicetkrát - vyšší počet aktivních míst.

Nízký obsah katalytického systému v polymeru, není nutné jeho nákladné odstraňování.

## Navržené mechanismy růstových reakcí

1) Monometalický

2) Bimetallický

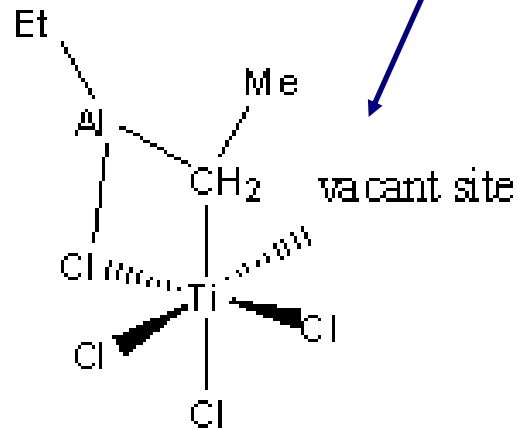


## Heterogenní katalýza - reakce probíhají pouze na povrchu

Chloridy přechodných kovů jsou krystalické - atomy kovů jsou oktaedricky koordinovány (každý atom kovu je obklopen 6 atomy chloru)

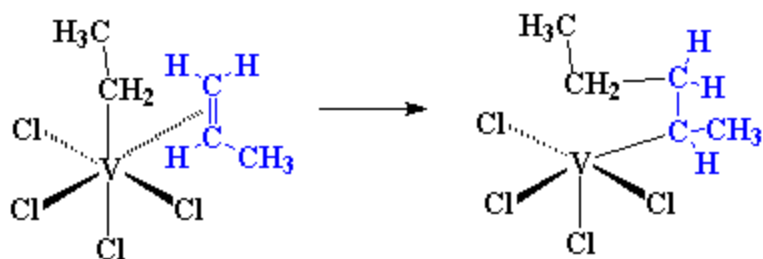
Zrání katalyzátoru - výměnné alkylační reakce

Vznik prázdných (vakantních) míst (na povrchu krystalu je koordinace porušena - volný d-orbital)

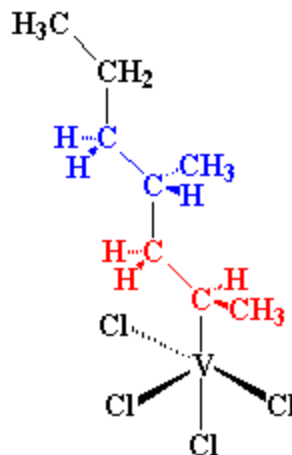
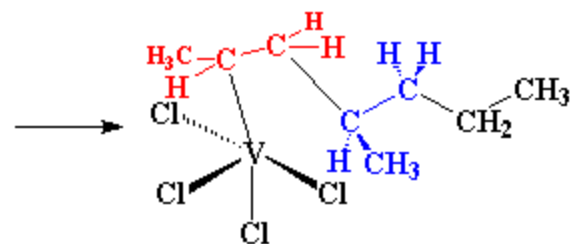
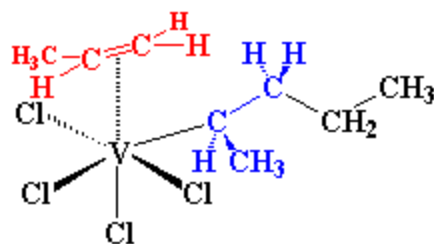
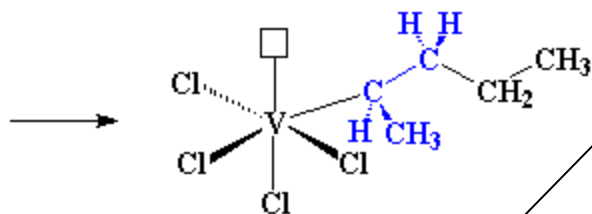


**Aktivní centrum pro koordinální polymerizaci**

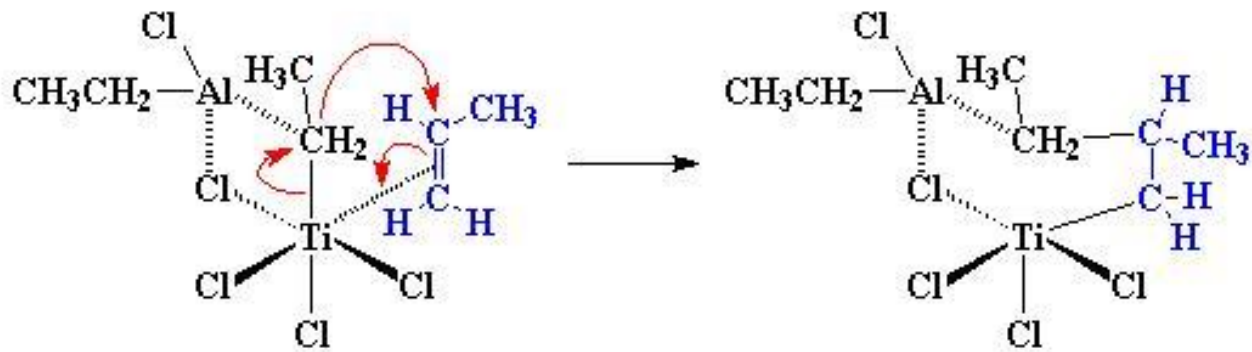
# koordináční polymerizace



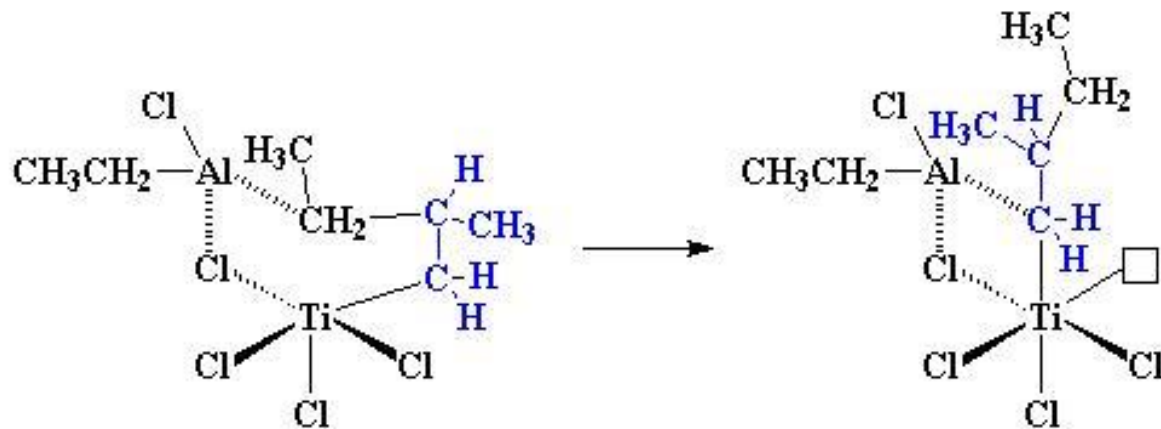
monometalický



Syndiotaktický polypropylen



## Bimetalický



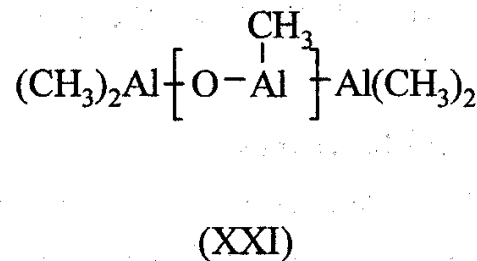
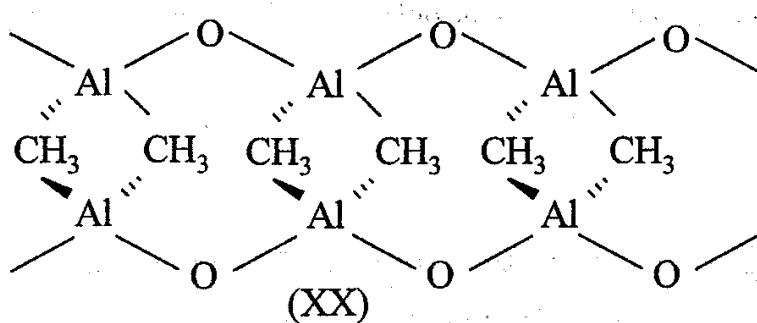
Isotaktický polypropylen

U obou mechanismů - roste řetězec **od povrchu katalyzátoru**

## Katalyzátory s jedním katalytickým místem

- rozpustné Zieglerovy - Nattovy katalyzátory - známé dlouho, mále účinné, použití pouze pro přípravu kopolymerů (PP + MA)

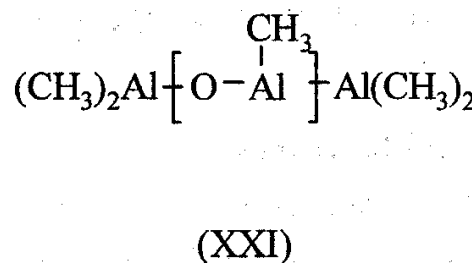
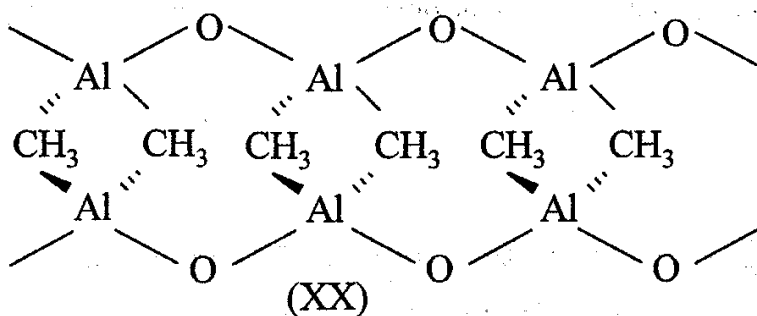
Katalytický účinek lze však výrazně zvýšit přítomností alkylaluminoxanového komplexu



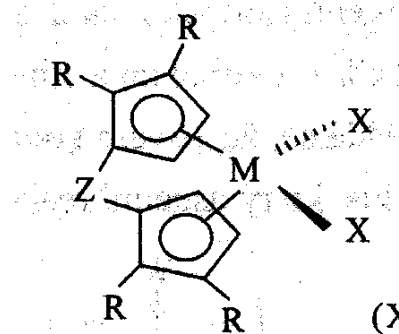
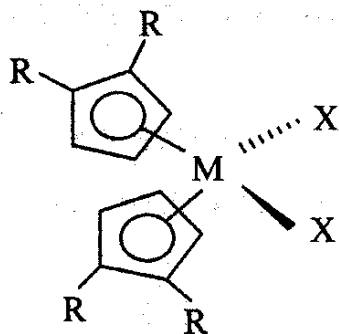
Di(cyklopentadienyl)ethyltitanchlorid s trialkylalumi-  
niem

Účinnost se zvyšuje přidávkem vody - vznik alkylaluminoxanového  
komplexu

**Methylaluminoxan + metallocen**

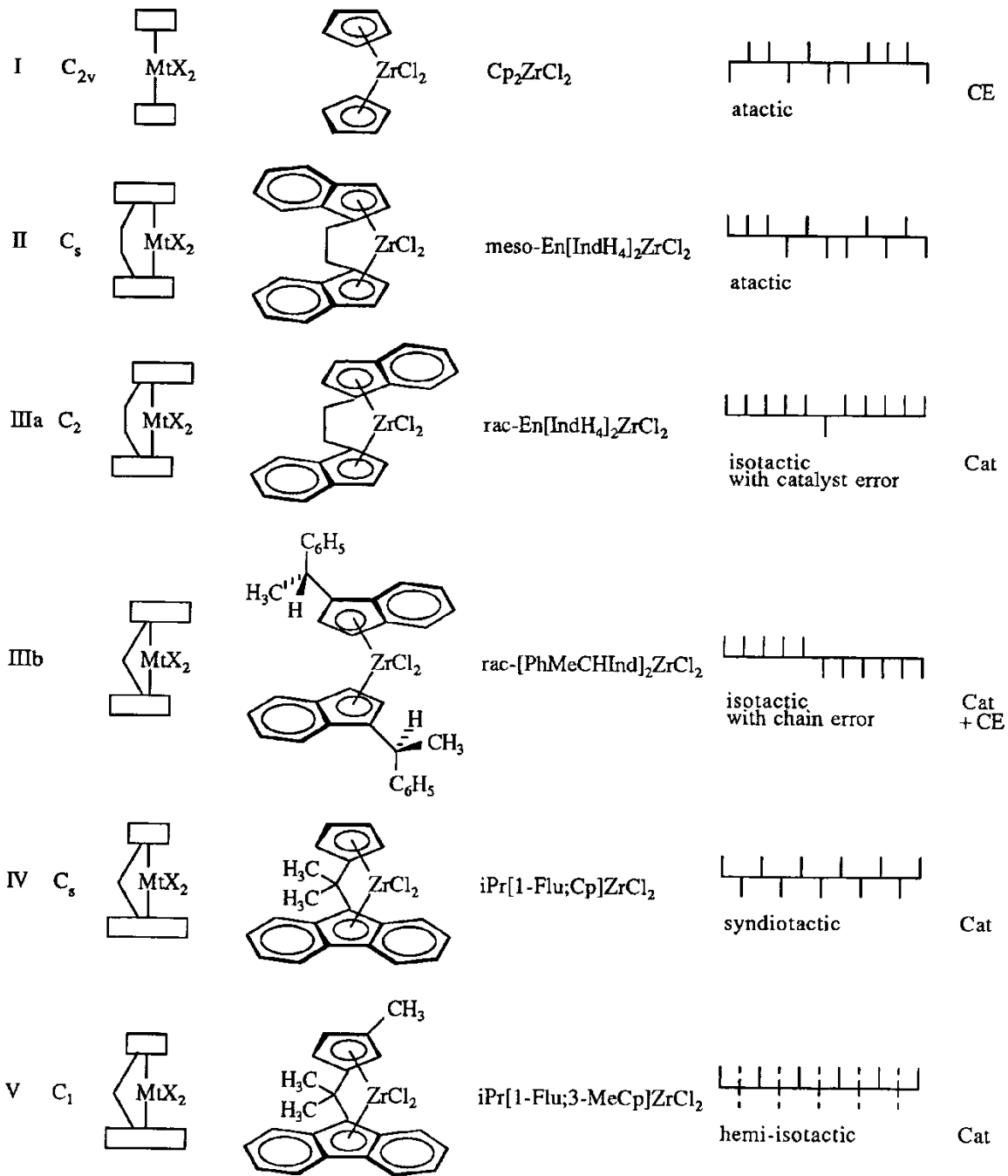


M je přechodný kov (Zr, Ti, Hf), X je Cl nebo alkyl, Z je  $C(CH_3)_2$ ,  
 $Si(CH_3)_2$ ,  $CH_2CH_2$



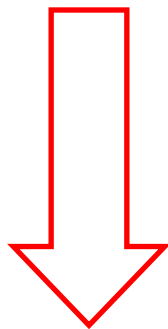
Jsou **10x až 100x účinnější** než  
klasické Ziegler-Nattovy  
katalyzátory.  
Vhodnou volbou metallocenu lze  
**řídít stereospecifitu**  
polymerizace.

- metallocenové polymery
- užší distribuce  $M$
- řízení stereospecifity polymerizace (ataktické, izotaktické, syndiotaktické)
- polymerizace cykloalkenů



## Terminace:

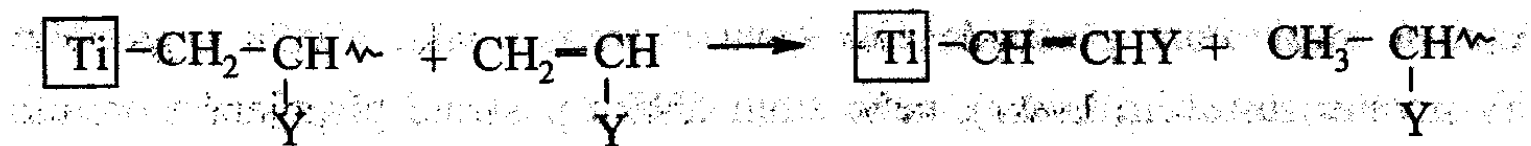
- Živé polymerizace - z pohledu existence RC
- aktivní růstové centrum jednotlivých řetězců má střední dobu života řádově vteřiny až minuty.
- Aktivní centrum však zaniká za několik hodin až dnů.



- Aktivní centrum se uvolňuje po krátké době (vteřiny až minuty) a tímto způsobem se podílí na mnoha propagačních reakcích.

## Způsoby ukončení růstového centra na jednom polymerním řetězci:

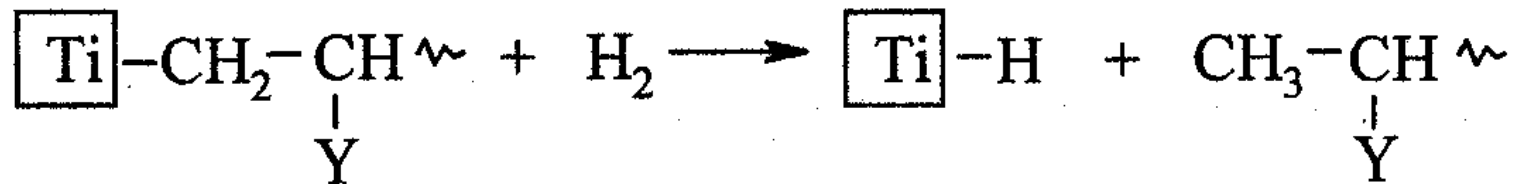
- přenos aktivního centra na monomer
- Vznikají makromolekuly s nasyceným/nenasyceným koncem



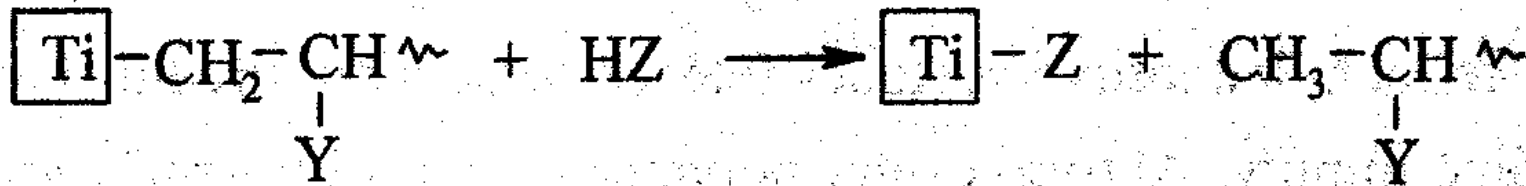


## Způsoby terminace:

- přenos vodíkem (regulace průměrné molární hmotnosti)



- reakce s polárními sloučeninami obsahujícími aktivní vodík - **terminace** (desaktivace aktivních míst)



Monomer	Polymerizace			
	Radikálová	Aniontová	Kationtová	Koordinační
Ethen	+	-	(+)	+
Propen	-	-	(+)	+
But-1-en	-	-	(+)	+
2-Methylpropen	-	-	+	-
Buta-1,3-dien	+	+	+	+
Isopren	-	-	+	+
Styren	+	+	+	+
Vinylchlorid	+	+	-	-
Vinylidenchlorid	+	+	-	-
Tetrafluorethen	+	-	-	-
Akrylonitril	+	+	-	+
Vinyl-acetát	+	-	-	-
Methyl-akrylát	+	+	-	+
Methyl-methakrylát	+	+	-	+

(+) polymerizuje jen do nízkých polymerizačních stupňů

Polymery připravované  
řetězovými polymerizacemi

# Polyethylen

Základní typy:

- LDPE (low density PE) - nízko hustotní PE, vysokotlaký
- HDPE (high density PE) - vysokohustotní PE, nízkotlaký
- UHMWPE (ultra high molecular weight PE)



Hula hoop 1957

# Polyethylen



**LDPE (low density PE) -nizkohustotni PE, vysokotlaký:**

- nejstarší způsob výroby PE (1933)
- probíhá radikálovým mechanismem
- iniciace kyslíkem (0,1%)
- teplota 200 °C, tlak 300 MPa
- vznik vysoce větveného polymeru (přenos na polymer)
- hustota  $\sim 0,92 \text{ g cm}^{-3}$
- podíl krystalické fáze 50 až 70 %

# Polyethylen

LDPE (low density PE) - nízkohustotní PE, vysokotlaký:

Použití:

- fólie, sáčky, tašky
- vrstvení a vytlačování (kartony na mléko)
- plastové lahve
- trubky



# Polyethylen

**HDPE (high density PE) - vysokohustotní PE, nízkotlaký:**

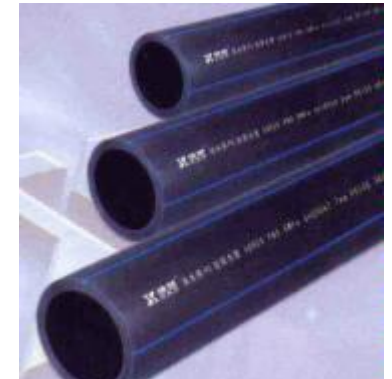
- výroba zahájena v roce 1953
- probíhá koordinační reakcí
- požití Ziegler-Nattových katalyzátorů
- teplota  $\sim 120^{\circ}\text{C}$  , 3 MPa (v rozpouštědle)
- vznik lineárních makromolekul ( $M_w = 50 - 300$  tisíc)
- hustota  $\sim 0,94 \text{ g cm}^{-3}$
- podíl krystalické fáze  $\sim 70- 80\%$

# Polyethylen

**HDPE (high density PE) - vysokohustotní PE, nízkotlaký:**

**Použití:**

- fólie, sáčky, tašky (menší tloušťka {lepší mechanické vlastnosti} ve srovnání s LDPE)
- zásobníky, kontejnery, palety





# Polyethylen

**UHMWPE (ultra high molecular weight PE):**

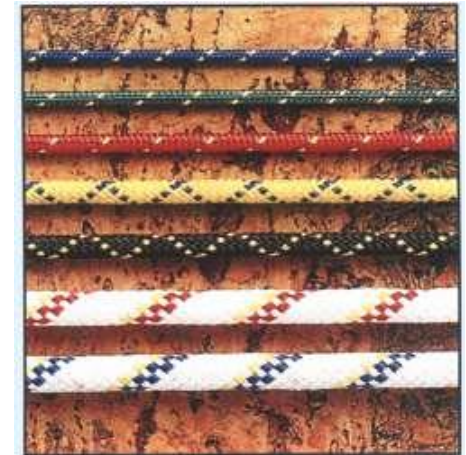
- probíhá koordinační reakcí
- použití metallocenových katalyzátorů
- teplota  $\sim 60^{\circ}\text{C}$ ; 0,2 MPa (suspensní způsob)
- vznik lineárních makromolekul ( $M_w = 50 - 300$  tisíc)
- hustota 0,95 - 0,97 g cm<sup>-3</sup>
- podíl krystalické fáze  $\sim 85 - 95$  %

# Polyethylen

**UHMWPE (ultra high molecular weight PE):**

**Použití:**

- Dyneema** - vlákno s vysokou pevností (10x pevnější než Kevlar)  
- neprůstřelné vesty, rybářské vlasce, lana pro námořnictví,  
kompozitní materiály s uhlíkovými vlákny (snowboard apd.)



# Polypropylen



PP

- polymerizace probíhá pouze koordinační reakcí
- požití Ziegler-Nattových katalyzátorů
- vzniklé makromolekuly jsou stereoregulární (izotaktický polymer), vzniká však i malé množství ataktické fáze - zhoršuje vlastnosti, vymývá se.
- index izotakticity vyšší než 90 %
- vlastnostmi podobný PE(LD-HD)
- podobné použití jako PE



# Polystyren

## Standardní polystyren

- polymerizace může probíhat všemi mechanizmy
- komerčně se používá radikálová suspenzní nebo bloková polymerizace
- vodná fáze, peroxidický iniciátor, stabilizátor suspenze
- technický PS je ataktický
- je průzračný s vysokým leskem

# Polystyren

## Standardní polystyren

### Použití

- spotřební a obalový průmysl (kelímky, misky, podnosy)

## Zpěňovatelný polystyren

### Použití:

- transportní obaly
- izolační vrstvy ve stavebnictví
- plováky
- dekorace

# Polyvinylchlorid

- polymerizace může probíhat radikálově a aniontově
- komerčně se používá radikálová suspenzní polymerizace
- vodná fáze, peroxidický iniciátor, stabilizátor suspenze
- ataktický polymer, stupeň krystalizace ~3 %

Polymerizace do konverze méně než 90 % - odplynění - porézní materiál.

Změkčovadla - nízkomolekulární látky ovlivňující vlastnosti polymeru ( $T_m$  a  $T_g$ )

- přidávají se do PVC, zlepšují zpracovatelnost i další vlastnosti
- estery kyseliny ftalové, estery jiných dikarboxylových kyselin
- lehčené, houževnaté PVC

# Polyvinylchlorid

Použití:

## Tvrdé PVC

- potrubí
- profily do stavebnictví (okenní rámy)
- duté výrobky (láhve na čisticí prostředky a kosmetiku)
- fólie a desky k obkládání fasád

## Měkčené PVC

- fólie (ubrusy)
- izolace elektrických vodičů
- podlahoviny
- koženky na sedadla, tapety
- hračky, těsnění, rukavice