

# VIII. 6.5 Polyadice

H. Schejbalová & I. Stibor, str. 179.

I. Prokopová, str. 181.

D. Lukáš 2013

# Vzdělávací záměr

1. Polyadice – obecný průběh polyadice, odlišnosti od polykondenzace .
2. Syntéza polyuretanů a uretanová vazba.
3. Vedlejší reakce isokyanátů.
4. Síťování polyurethanů.
5. Polyadice polyethylenoxidu.

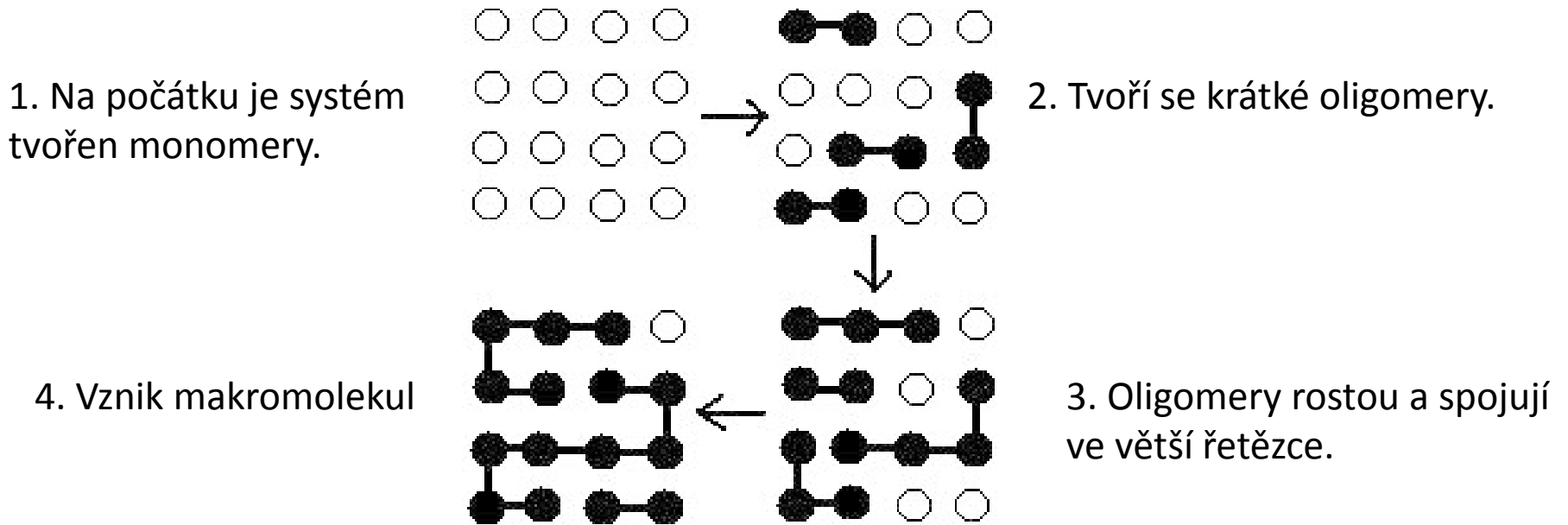
Polyadice je podobně jako polykondenzace **stupňovitá reakce**, při které dochází k vzájemné **adici bi-funkčních**, popřípadě více-funkčních, skupin monomerů za současného **přesunu vodíkového atomu**.

Na rozdíl od polykondenzace **při polyadici nevzniká žádný vedlejší produkt**.

Typickým příkladem polyadice je příprava **polyuretanů**.

## Obecné znázornění polyadice:

Prázdné kroužky představují **monomery**  $M$ . **Oligomery**  $(-M-)$  vytvořené polyadicí jsou znázorněny jako černé řetízky.



Vznikající polymerní molekula ( $n$ ) reaguje s monomerem za vzniku makromolekuly ( $n+1$ )



[http://en.wikipedia.org/wiki/Step-growth\\_polymerization](http://en.wikipedia.org/wiki/Step-growth_polymerization)

Pojem polyadice zasluhuje ještě jedno vysvětlení:

Ne každá **řetězová polyreakce**, kde se monomer (nenasycená, nebo cyklická sloučenina) aduje na růstové centrum je polyadice.

Pojem **polyadice** je však **vyhrazen** polyreakcím, v nichž **vznikají stabilní izolovatelné meziprodukty** (na rozdíl od řetězových polyreakcí) a podléhají typickým zákonitostem stupňovitých polyreakcí.

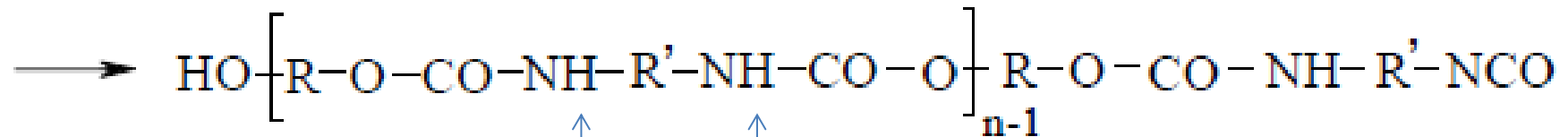
V **anglosaské literatuře** se v kategorii **stupňovitých polyreakcí** často nerozlišuje polykondenzace a polyadice. Polyadiční reakce jsou uváděny jako speciální případ polykondenzací.

Základem **syntézy polyuretanů** je adice **diisokyanatů** na dvoj- nebo **vícefunkční alkoholy** za vzniku karbamátové (urethanové) vazby.

Dvoj-funkční alkohol

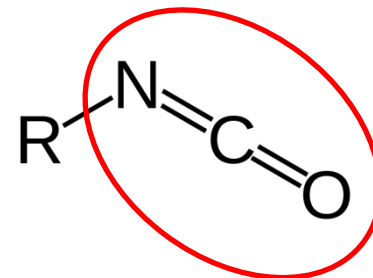
diisokyanát

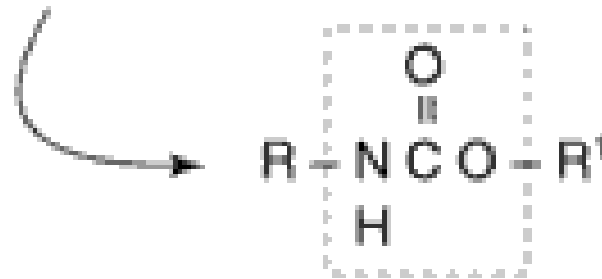
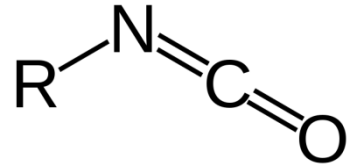
Prokopová (8.3-1)



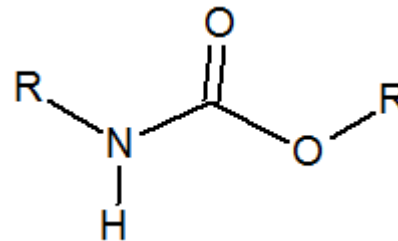
↑ ↑  
Přesunuté vodíky

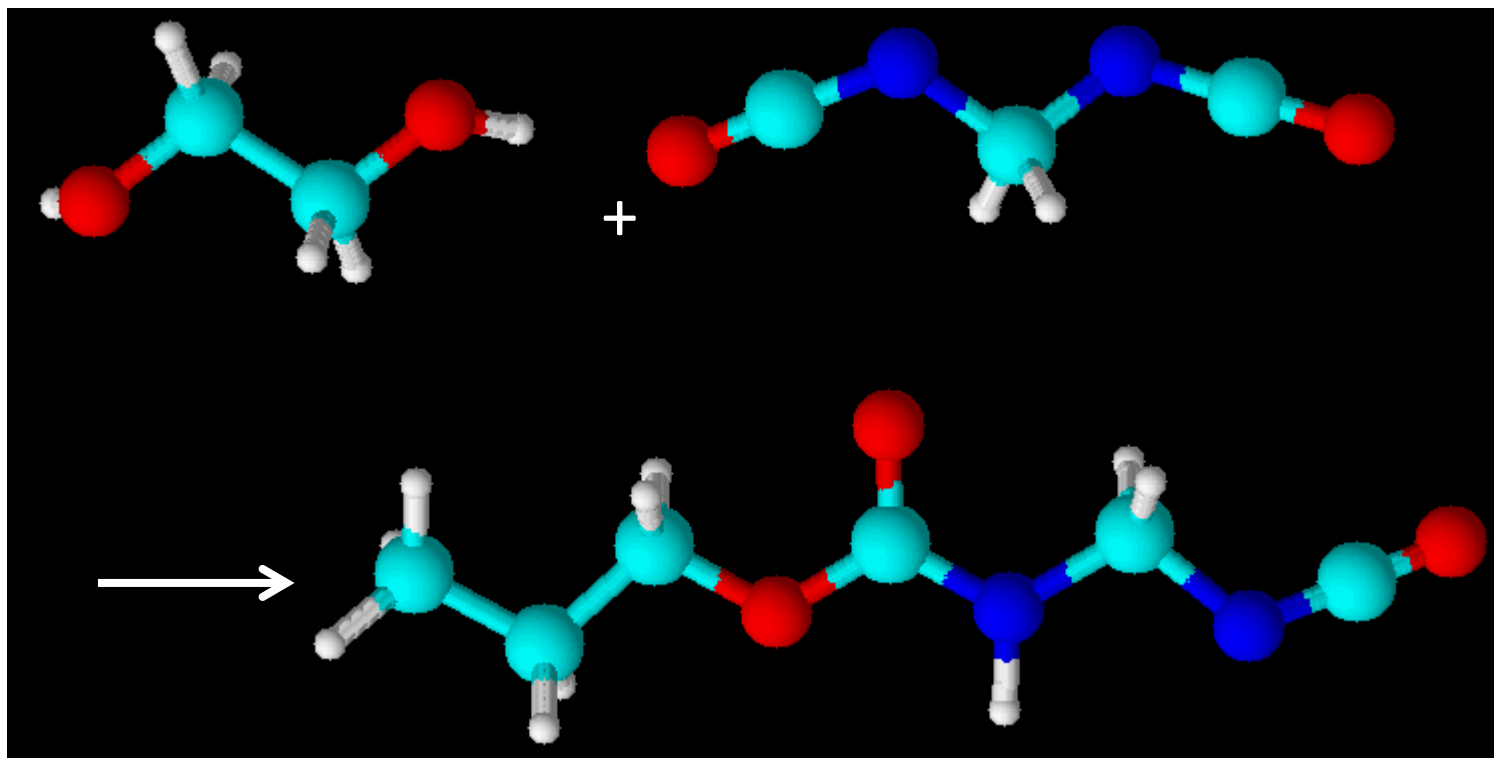
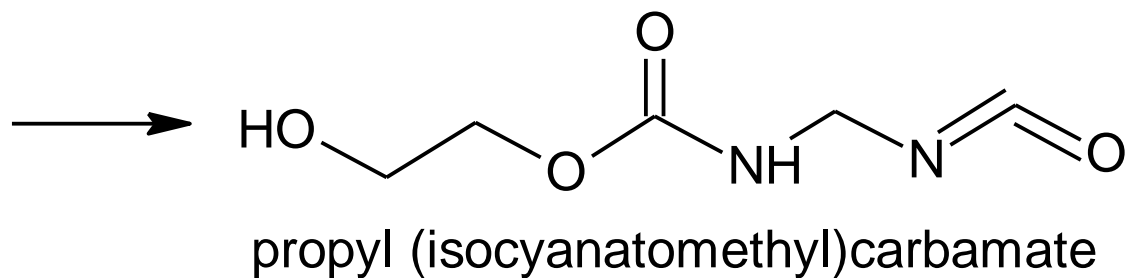
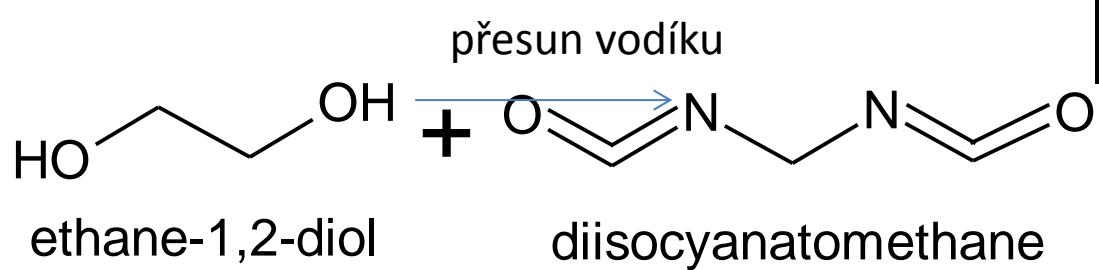
**Isokyanáty** jsou látky, které obsahují **isokyanátovou funkční skupinu** (1 dusík, 1 uhlík, 1 kyslík).





Uretan



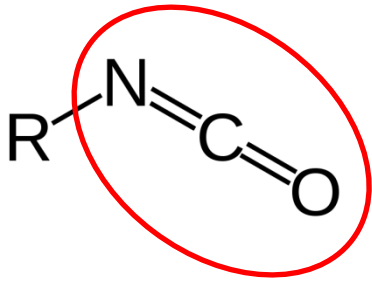




Pro výrobu **pěnového polyurethanu** je důležitá **reakce** isokyanatové skupiny **s vodou** při níž se uvolňuje  $\text{CO}_2$ , který působí jako nadouvadlo (8.3-2).



Prokopová (8.3-2)

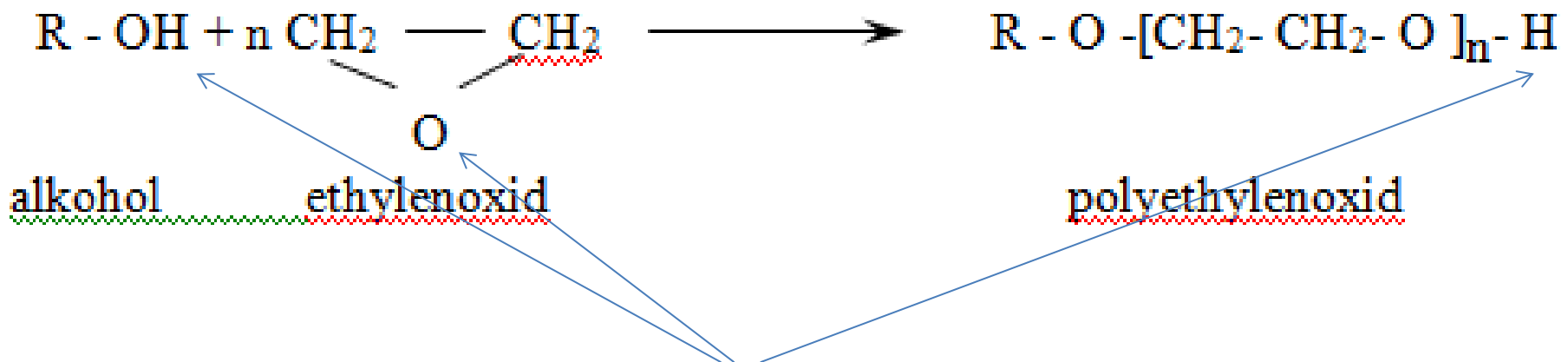


S primární aminoskupinou reaguje isokyanatová skupina za vzniku di-substituované močoviny.



Prokopová (8.3-3)

Akceptory pohyblivého vodíku mohou být i atomy kyslíku v některých heterocyklických sloučeninách (epoxydy, laktamy):



Přesouvá se jediný pohyblivý vodík (původně hydroxylové skupiny alkoholu) na kyslíky v postupně se připojících heterocyklech ethylenoxidu.

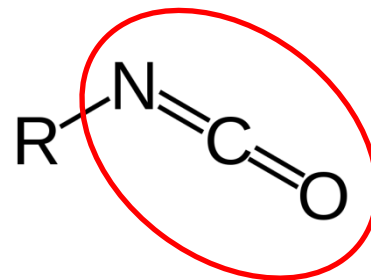
## Domácí úlohy:

1. Popište obecně polyadiční reakce. Jak se odlišují od polymerací a polykondenzací?
2. Zapište pomocí racionálního vzorce isokyanátovou funkční skupinu a uretanovou vazbu.
3. Zapište reakci vzniku polyuteranu reakcí vámi zvoleného dvojfunkčního alkoholu a diizokianátu.
4. Jaké typy výrobků je možné z polyuretahů vytvořit?
5. Zapište reakci vzniku polyethylenoxidu připraveného z vámi zvoleného alkoholu a ethylenoxidu.

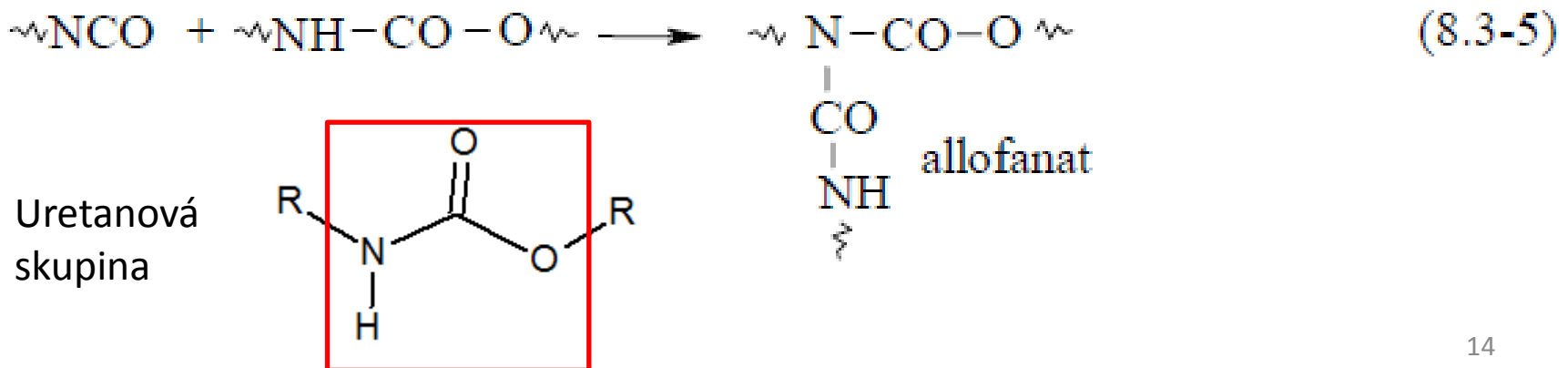
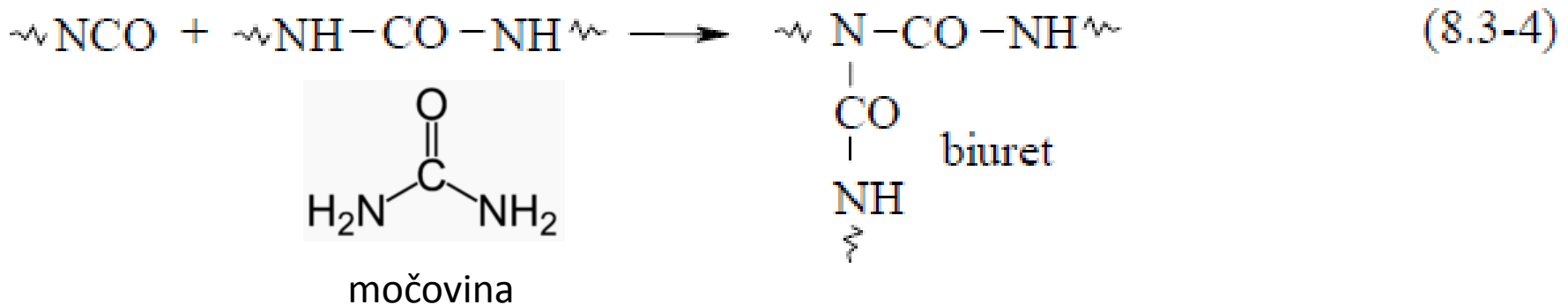
Vyřazené slajdy

Isokyanáty velmi **snadno reagují se všemi sloučeninami, které obsahují aktivní vodík**, např. s vodou, alkoholy, fenoly, thioly, aminy, karboxylovými kyselinami apod.

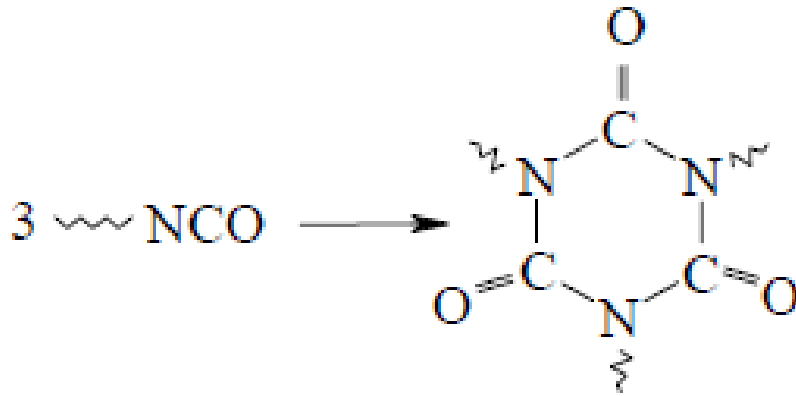
Hlavní růstová reakce (8.3-1) je proto doprovázena **řadou vedlejších reakcí**, z nichž některé se cíleně využívají při výrobě určitých typů polyurethanů.



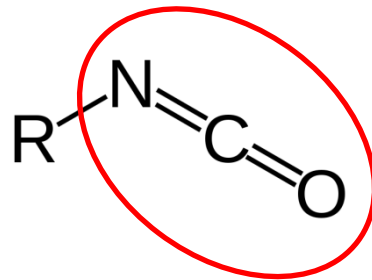
K větvení a následujícímu sesíťování polyuretanu vede tvorba **biuretové a allofanatové** struktury reakcí isokyanatové skupiny s aktivním vodíkem v disubstituované močovině (8.3-4) nebo uretanové skupině (8.3-5).



Větvicí jednotka vzniká také při trimerizaci isokyanatových skupin (8.3-6).



Prokopová (8.3-6)



Isokyanátová funkční skupina

Pro výrobu polyurethanu se ve většině případů nevyužívají nízkomolekulární dihydroxysloučeniny, ale různé *polyoly* – *nízkomolekulární polymery s koncovými* hydroxylovými skupinami, jako polyetherpolyoly nebo polyesterpolyoly.

K nejběžnějším diisokyanatovým monomerům patří 2,4- a 2,6-diisokyanatotoluen, 4,4-diisokyanatodifenylmethan, 1,5-diisokyanatonaftalen a 1,6-diisokyanatohexan.

Neobvyklá **šíře** možných kombinací **výchozích surovin** a možnost **selektivní katalýzy** jednotlivých reakcí, které při syntéze polyuretanů probíhají, dovolují připravit **širokou škálu** různých **typů polyuretanů**.

Lze připravit měkké i **tuhé pěnové materiály**, elastomery, vlákna, filmy, nátěrové hmoty, polyurethanové licí pryskyřice, adheziva a další.



**Měkké pěny** se využívají např. v nábytkářském a automobilovém průmyslu (polštářování), pro laminování textilu nebo jako těsnicí pásy. Většina tuhých pěn slouží k izolačním účelům.

Z tzv. **integrálních pěn** (pórovité jádro a nepórovitá kůra) se vyrábějí např. tvarované podrážky bot nebo součásti automobiů].

Polyurethanové **elastomery** mají uplatnění ve výrobě těsnění, pohonných řemenů, podešví, příp. celých lyžařských bot.

Pro podlahoviny, povrchy sportovních drah nebo povrchy startovacích drah letadel se využívají polyuretanové **licí pryskyřice**.