

Polymeroitumisessa pienet molekyylit liittyvät ketjuiksi

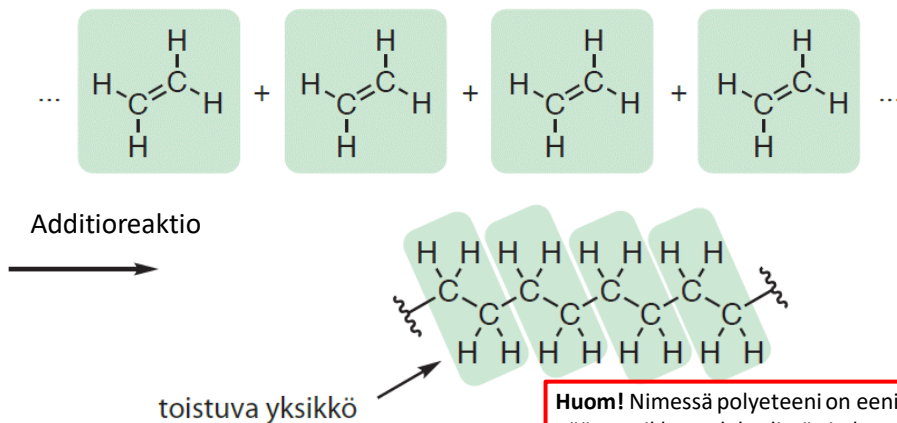
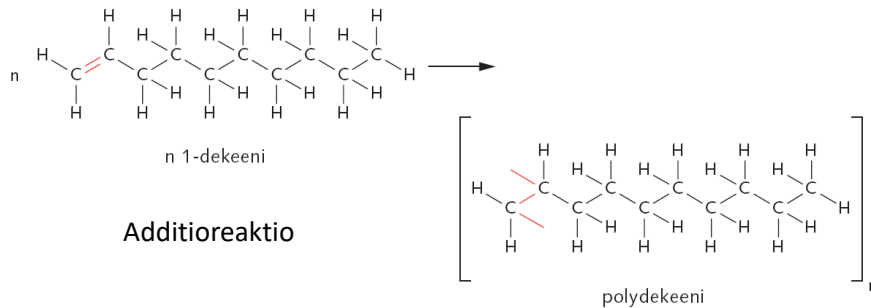
KEMIALLINEN
REAKTIO, KE4

Mitä ovat polymeerit?

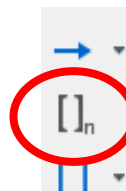
Additio- tai kondensaatioreaktiot

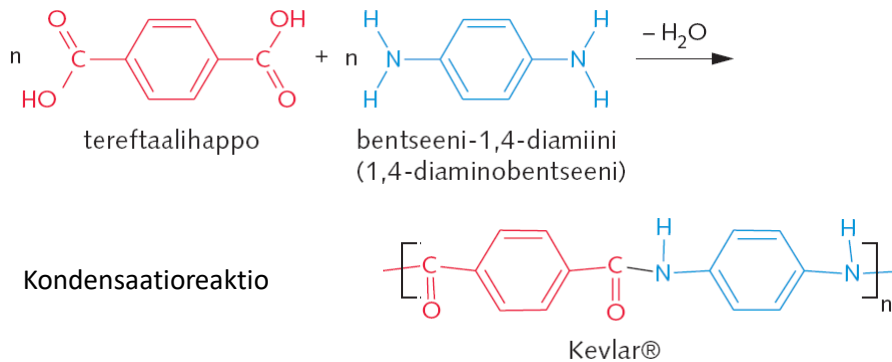
Määritelmä, monomeeri&polymeeri:

Monomeeri on pieni molekyyli, joka voi sitoutua kemiallisesti toisiin monomeereihin muodostaen polymeerin. Monomeeri on polymeerien pienin rakenneyksikkö. *Polymeeri* on **makromolekyyli**, jossa hyvin suuri määrä pieniä molekyyliä (monomeeri) on liittynyt yhteen (ketjuksi, verkoksi, jne.).



Pisteet lähtöaineiden alussa ja lopussa tarkoittaa sitä, että eteenimolekyyliä on reaktiossa paljon. Eteeni on reaktion monomeeri ja muodostuva polymeeri on polyeteeni. Reaktio muistuttaa additiota eli liittymisreaktiota. Toistuva yksikkö merkitään hakasulkujen sisään ja hakasulkujen ulkopuolelle oik. alas merkitään n kirjain. MarvinSketch →





Pieniin monomeeri-molekyyleihin verrattuna polymeereillä on useita etuja, kuten huono liukenevuus, parempi lämmönkestävyys ja osittain amorfisesta luonteesta johtuva sitkeys. Seuraavalla dialla on taulukoitu ominaisuuksia, kun molekyylien keskimääräinen koko kasvaa.

Polymeerit voidaan jakaa mm. seuraavasti:

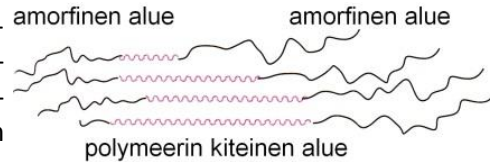
1. Synteettiset ja luonnon polymeerit. Onko valmistettu laboratoriossa vai onko luonnon oma tuote?
2. Additio- ja kondensaatiopolymeerit. Onko polymeeri saatu additioreaktiolla (2- ja 3-sidokset) vai kondensaatioreaktiolla (veden poisto)?

Aine	pienimolekyylinen esteri, etyylietanaatti 	suurimolekyylinen esteri 	makromolekyylien seos, polyesteri (PET)
Rakenne kaavamaisesti esitettynä	molekyylihila kiinteässä olomuodossa 	pitkät hiiliketjut asettuvat lomittain 	 järjestynyt kiteinen alue järjestäytymätön amorfinen alue
Molekyylien väliset heikot sidokset	dipoli-dipoli-sidoksia ja dispersiovoimia	samat sidokset, mutta molekyyleillä on enemmän tilaisuuksia tarttua toisiinsa	samat sidokset, mutta ne muodostavat makromolekyylien välille järjestyneitä kiteisen kaltaisia alueita
Olomuoto, kiteisyys, amorfisuus	neste, juokseva, haihtuva, terävä sulamispiste $-84\text{ }^\circ\text{C}$, kiinteänä kiteinen, kiehumispiste $77\text{ }^\circ\text{C}$	vahamainen, ei juokseva, haihtumaton, ei selvää sulamispistettä eikä kiteisiä alueita, amorfinen aine	kiinteä, vahaa paljon kovempi ja korkeammassa lämpötilassa pehmenevä, kiteisen ja amorfisen väliomuoto
Liukoisuus	liukenee hyvin poolittomiin liuottimiin ja jonkin verran veteen	liukenee poolittomiin liuottimiin, mutta ei veteen	liukenee vainon tai ei lainkaan poolisiin ja poolittomiin liuottimiin, ei liukene veteen

Polymeerin rakenne määrää sen ominaisuudet.

Synteettisiin polymeereihin saadaan haluttuja ominaisuuksia käyttämällä lähtöaineina erilaisia monomeerejä sekä saostamalla niihin lisäaineita. Yleisesti, ketjujen pidentyessä molekyylien välisten sidosten lujuus kasvaa ja materiaalin ominaisuudet (liukoisuus, kovuus, lujuus, taipuisuus) muuttuvat.

Kaikki polymeerin ketjut eivät ole samanpituisia. Siksi ne eivät voi asettua kunnolla järjestykseen kitehilaksi. Niissä voi kuitenkin olla kiteisen kaltaisia järjestyneitä alueita.



Tätä ominaisuutta kutsutaan polymeerien kiteisyydeksi. Ominaisuuksista lisää luvuissa 13 ja 14.

Polymeroitumisreaktiot:

Polymeroitumisella tarkoitetaan monomeerien liittymistä kovalenttisilla sidoksilla yhteen suuriksi makromolekyyleiksi, polymeereiksi.

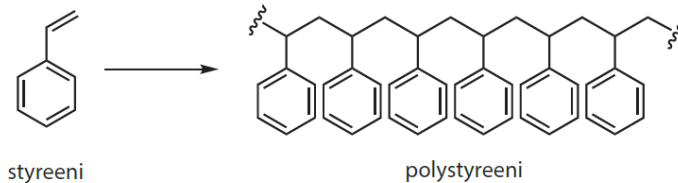
Synteettisiä polymeerejä valmistetaan ketjureaktioilla (+ katalyytit), joissa ketju pitenee vaihe vaiheelta. Teollisuus käyttää polyadditiota ja polykondensaatiota. Yksityiskohtaisemmin polyadditiota mallinnetaan radikaalimekanismeilla (radikaalimekanismi: aloitus/heräte – eteneminen – päätös).

Polyadditio:

Polyadditiossa tyydyttymättömät molekyylit liittyvät toisiinsa pitkäksi tyydyttyneeksi ketjuksi. Ketjureaktiossa hiili-hiili kaksoissidosten π -sidokset purkautuvat ja vapautuvat elektronit muodostavat uusia yksinkertaisia hiili-hiili-sidoksia.

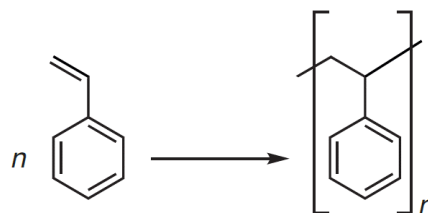
Polyadditio on additioreaktion tavoin tapahtuva polymeroitumisreaktio

Polymeerien rakenne ilmaistaan kaavoissa yleensä joko jatkuvana ketjun osana

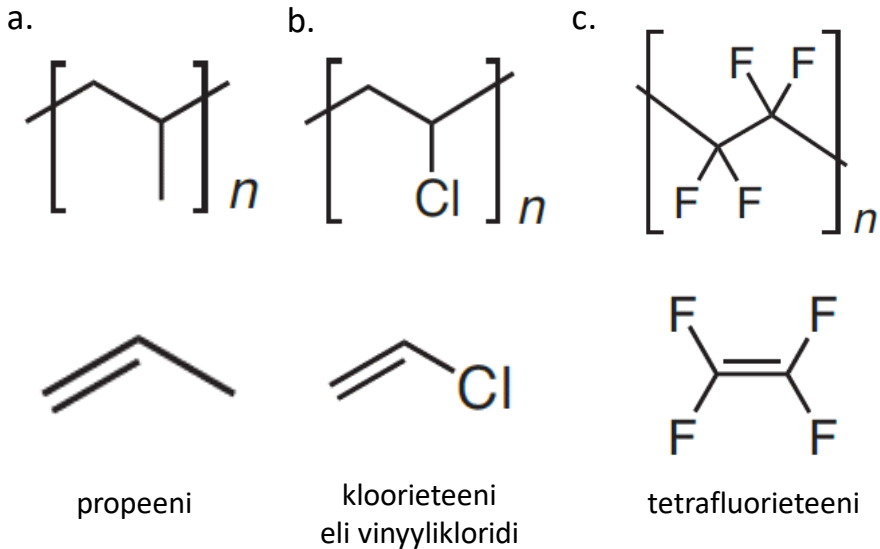


tai toistuvan yksikön kaavan avulla. MarvinSketch:ssä SRU polymer (n) – komennolla.

Huom! Hakasulut eivät välttämättä tule "suoraan".

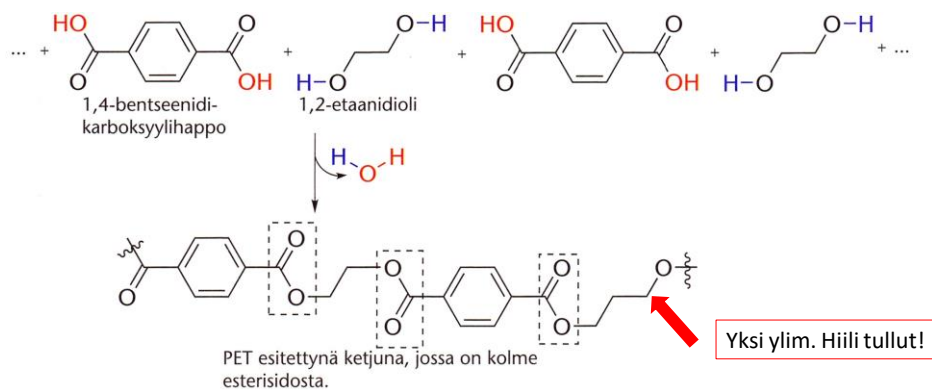


Harjoitus/esimerkki Mistä monomeeristä seuraavat polymeerit valmistetaan? Piirrä lähtöaineiden rakenteet.

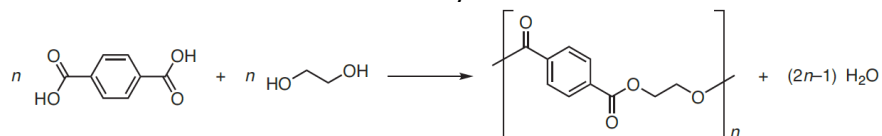


Polykondensaatio:

Kaksi funktionaalista ryhmää muodostavat keskenään sidoksen siten, että kondensaatiotuotteen lisäksi syntyy pieni molekyyli, tavallisesti vesi. Kondensaatiopolymeerit luokitellaan sidostyyppin mukaan: polyesterit tai polyamidit.



Sama reaktio voidaan esittää toistuvan yksikön avulla seuraavasti:

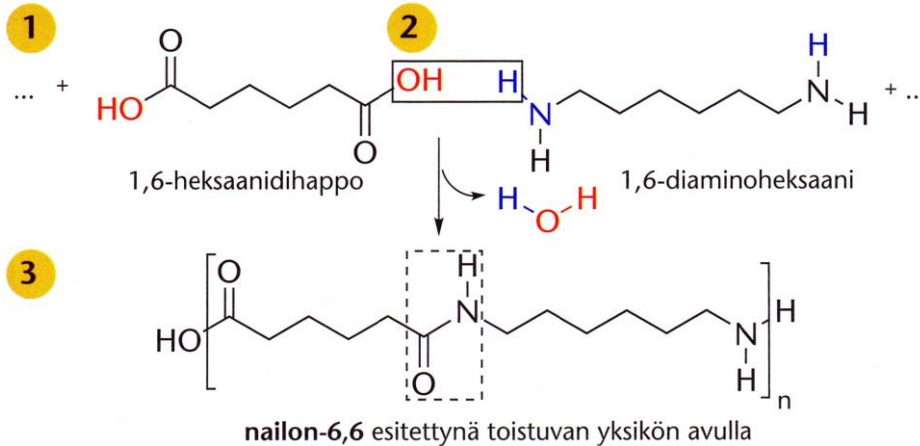


Polykondensaatiolla muodostuu muun muassa polyestereitä ja polyamideja.

Reagoivat monomeerit voivat olla:

- alkoholeja, joissa on kaksi hydroksiryhmää
- karboksyylihappoja, joissa on kaksi karboksyyli ryhmää
- aminohappoja, joissa on aminoryhmä ja karboksyyli ryhmä

Esimerkki Nimitystä 'nailon' käytetään yleisesti polyamideista. Nailonia valmistetaan heksaanidihaposta ja diamiinohexaanista.

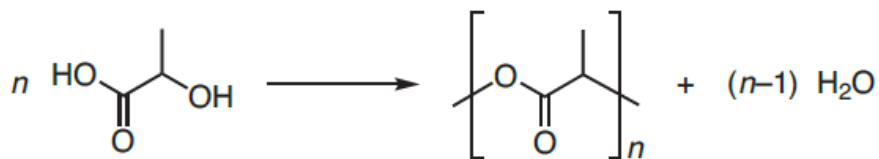


Polyamidien (ja vastaavasti polyesterien) toistuvan yksikön kaavan kirjoittamishje:

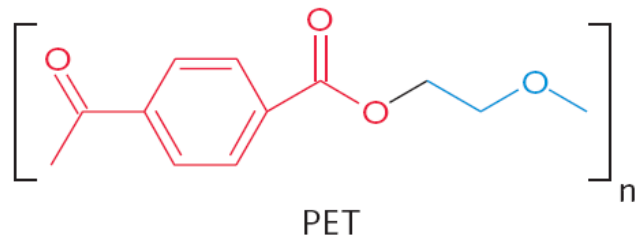
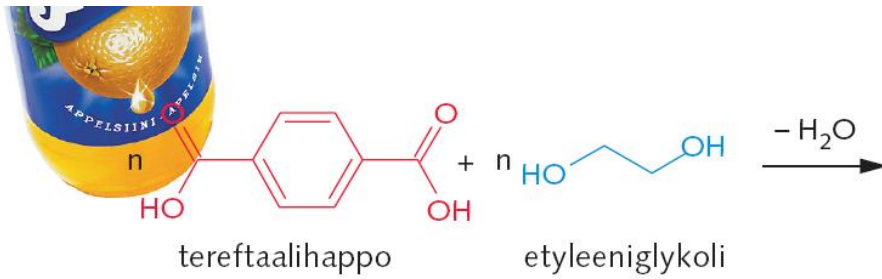
1. Kirjoita monomeerien (viiva)kaavat siten, että reagoivat funktionaaliset ryhmät ovat vierekkäin. Monomeerien järjestyksellä ei ole väliä.
2. Lohkaise väriohjauksen mukaisesti vesi ja piirrä muodostuva hiili-tyyppi sidos.
3. Ketjun päiden piirtäminen + alaindeksi n.

Huomautus Kondensaatiopolymeeri voi muodostua myös vain yhdenlaisista monomeereistä, jos niiden molekyyliissä on kaksi kondensaatioreaktioisaa reagoivaa funktionaalista ryhmää.

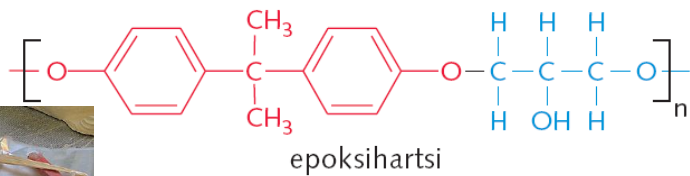
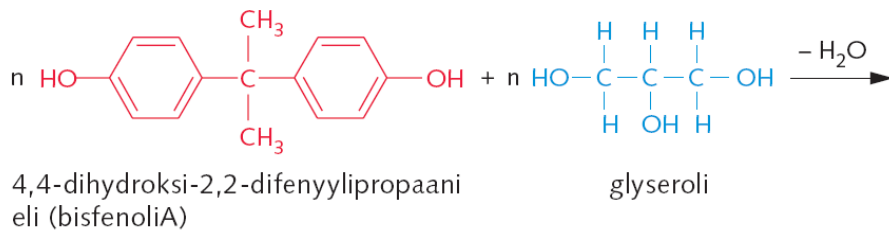
Esimerkki Polylaktidin lähtöaineessa, maitohappomolekyylissä on hydroksiryhmä –OH ja karboksyyli ryhmä –COOH. Polymeroitumisreaktiossa muodostuva polylaktidi on polyesteri.



Polyesterin muodostuminen



Polyeetterin muodostuminen



Kertaus

Polyadditio

- Polyadditio voi tapahtua, jos monomeereissä on hiiliatomien välinen kaksoissidos.
- Kaksoissidos avautuu ja monomeerit liittyvät toisiinsa yksinkertaisilla kovalenttisilla sidoksilla.

Polykondensaatio

- Polyakondensaatioreaktio voi tapahtua, jos monomeerimolekyylissä on kaksi reagoivaa funktionaalista ryhmää, joita ovat hydroksi-, karboksyyli- ja/tai aminoryhmä.
- Polykondensaatioissa monomeerimolekyylit liittyvät yhteen pitkiksi ketjuiksi ja välistä lohkeaa vesimolekyyliä tai muita pieniä molekyylejä.