

Polimeryzacja kondensacyjna

Polimeryzacja kondensacyjna (zwana również polikondensacją) jest wielokrotną reakcją kondensacji grup funkcyjnych znajdujących się w monomerze lub w rosnącym łańcuchu polimeru, której zawsze towarzyszy odłączenie małowartościowego produktu ubocznego, takiego jak woda, chlorowodór, amoniak. Polikondensacja w odróżnieniu od polimeryzacji łańcuchowej jest procesem stopniowym, w którym stopień polimeryzacji powstającego polimeru zależy od stopnia przereagowania grup funkcyjnych. W każdym stadium tego procesu powstają trwałe produkty przejściowe, które można wyodrębnić.

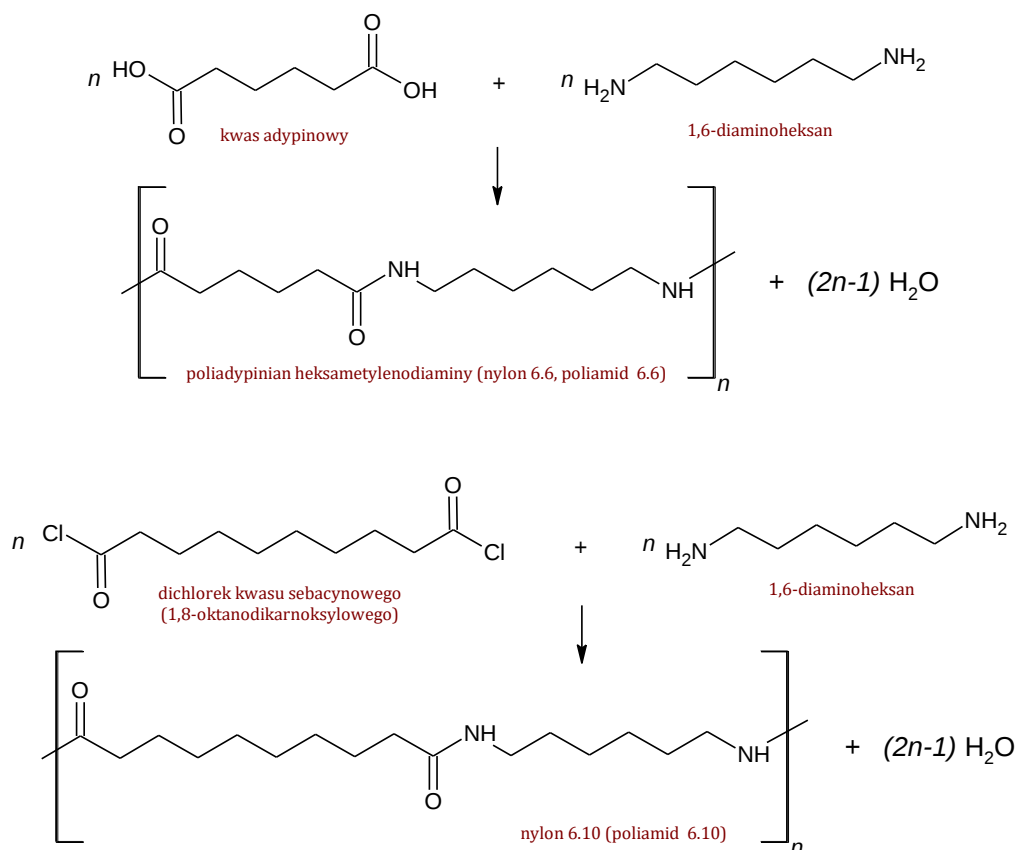
Jeśli w reakcji biorą udział dwa rodzaje cząsteczek posiadających co najmniej po dwie grupy funkcyjne, reakcję nazywa się heteropolikondensacją, natomiast gdy reagują ze sobą cząsteczki tylko jednego rodzaju, np. glikol etylenowy, proces nazywa się homopolikondensacją.

Na drodze polikondensacji otrzymuje się wiele ważnych i szeroko stosowanych polimerów, takich jak: poliestry, poliamidy, silikon, żywice fenolowe, mocznikowe lub melaminowe.

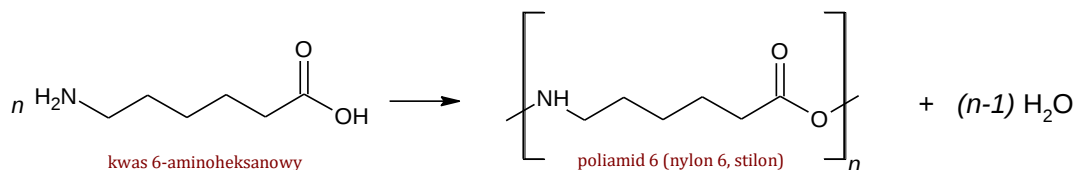
Poliamidy

Jednymi z ważniejszych polikondensatów są poliamidy, polimery o budowie łańcuchowej, w których poszczególne segmenty węglowodorowe połączone są wiązaniami amidowymi $-\text{CO}-\text{NH}-$. Połączenia te można otrzymać w następujący sposób:

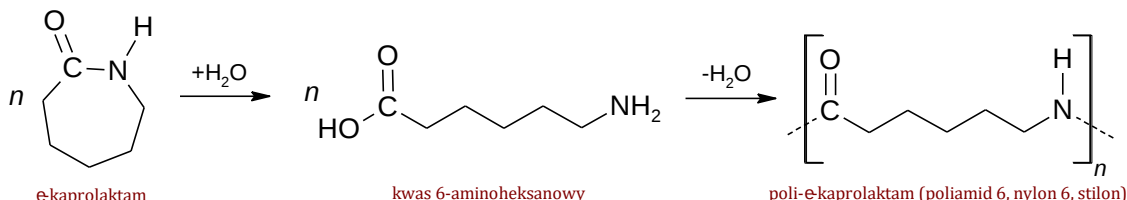
– przez polikondensację kwasów dikarboksylowych z diaminami, np.



– przez polikondensację ω-aminokwasów, np.



– przez polimeryzację laktamów, np.



Nylon to handlowa nazwa syntetycznych poliamidów wprowadzonych na rynek przez firmę DuPont (USA). Polimery te (np. nylon 6.6 lub nylon 6.10) zawierają grupy amidowe a wytwarzane się je w drodze polikondensacji kwasów dikarboksylowych, takich jak kwas adypinowy i subacynowy (lub ich dichlorków) z diaminami (np. 1,6-diaminoheksan) lub reakcji otwarcia pierścienia laktamowego, np. kaprolaktamu z którego otrzymuje się nylon 6.

Zbiorcza nazwa nylon (od nazw dwóch miast: New York i London) obejmuje szereg różnych polimerów, które dla łatwego rozróżnienia oznacza się numerami, np. nylon 6.6. Cyfry te oznaczają liczbę atomów węgla w monomerach. Pojedyncza liczba, np. nylon 6 oznacza włókno otrzymane z laktamu o 6 atomach węgla (kaprolaktamu). Dwie cyfry, np. nylon 6.6, nylon 6.10 oznaczają liczbę atomów węgla w cząsteczkach odpowiednio: diaminy i kwasu dikarboksylowego.

Nylon 6.6, którego syntezę opracował w 1934 roku W. Carothersa w firmie DuPont był pierwszym syntetycznym polimerem, który odniósł komercyjny sukces. Z założenia miał być tańszym zamiennikiem jedwabiu o zastosowaniu militarnym (spadochrony, plandeki itp) – zwłaszcza, że ten w okresie II wojny światowej był trudno dostępny. Pierwsze produkty z nylonu trafiły na rynek w roku 1938 (szczoteczka do zębów z włosiem nylonowym) oraz nylonowe pończochy w 1940 roku.

Ze względu na cenne właściwości mechaniczne, np. bardzo dużą wytrzymałość na rozciąganie nylony służą m.in. do wytwarzania włókien syntetycznych stosowanych przede wszystkim do produkcji dzianin, tkanin, lin i żyłek a także, ze względu na doskonałe właściwości mechaniczne, do panewek, łożysk, kół zębatach itp.

A. Otrzymywanie nici nylonowej (nylon 6.10)

Odczynniki i sprzęt

1. Cykloheksan
2. Barwniki: fluoresceina, oranż metylowy, bromofenol itp.
3. 5% wodny roztwór 1,6-diaminoheksanu
4. 20% wodny roztwór NaOH
5. 9% roztwór chlorku sebacylu (kwasu 1,8-oktanodikarboksylowego) w cykloheksanie
6. Drucik z haczykiem na końcu

7. Zlewka o pojemności 25 mL
8. Pipety Pasteura
9. Pipety miarowe
10. Probówki szklane
11. Mieszadło typu Vortex

Wykonanie ćwiczenia

W zlewce o pojemności 25 mL umieścić 5 mL 5% wodnego roztworu 1,6-diaminoheksanu oraz dodać 4 krople 20% wodnego roztworu NaOH. Jeżeli produkt ma być barwny należy dodać do mieszaniny odpowiedni barwnik, np. fluoresceinę, oranż metylowy, bromofenol lub inny. Następnie dodać (wlewając powoli po ścianie zlewki) 5 mL 9% roztworu chlorku sebacylu w cykloheksanie, tak aby otrzymać dwie wyraźne i nie zmieszane warstwy cieczy. W zlewce zanurzyć drucik z haczykiem na końcu tak aby uchwycić tworzący się na granicy faz cieczy fragment polimeru, który powolnym i jednostajnym ruchem wyciąga się nawijając na wałek drewniany (lub cylinder miarowy). Po otrzymaniu zadawalającej ilości nici produkt płucze się wodą bieżącą. Pozostałą część mieszaniny reakcyjnej miesza się bagietką otrzymując nylon w formie bezpostaciowej, który płucze się wodą i suszy.

Aminoplasty

Aminoplasty są to wielkocząsteczkowe produkty reakcji związków zawierających w cząsteczce grupy aminowe z aldehydami. Do najważniejszych aminoplastów zalicza się produkty polikondensacji aldehydu mrówkowego (formaldehydu) z mocznikiem, melaminą, dicyjanodiamidem, guanidyną, tiomocznikiem itp.

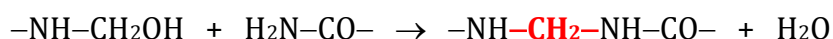
W wyniku reakcji związków aminowych z aldehydami następuje przyłączenie cząsteczki aldehydu do atomu azotu grupy aminowej z równoczesnym przegrupowaniem atomu wodoru do atomu tlenu grupy aldehydowej. W przypadku zastosowania aldehydu mrówkowego oraz mocznika powstają, możliwe do wyodrębnienia, związki zawierające ugrupowania hydroksymetylowoaminowe.



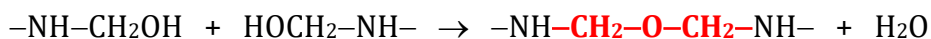
Przy nadmiarze aldehydu mrówkowego możliwe jest zastąpienie wszystkich atomów wodoru grup aminowych grupami hydroksymetylowymi.



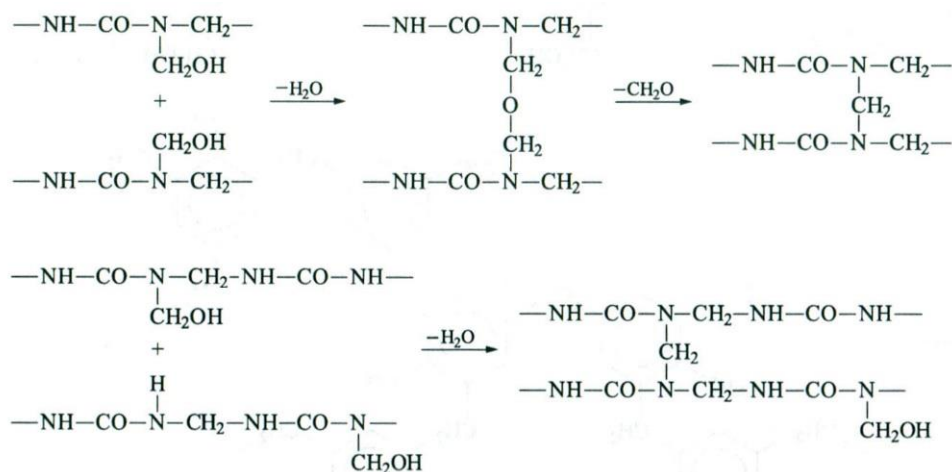
Powstałe związki hydroksymetylowe ulegają następnie polikondensacji z utworzeniem makrocząsteczek połączonych wiązaniami metylenowymi:



lub dimetylenoeterowymi:



Reakcję otrzymywania pochodnych hydroksymetylowych prowadzi się w środowisku wodnym. Proces ten może być katalizowany zarówno przez jony wodorowe, jak i hydroksylowe. Na szybkość reakcji mocznika z aldehydem mrówkowym decydujący wpływ ma stosunek reagentów, temperatura oraz pH. Najwolniej reakcja przebiega w zakresie pH 4-8. Zwiększenie temperatury (do ok. 100°C) lub zmniejszenie wartości pH poniżej wymienionego zakresu znacznie przyspiesza proces. W ten sposób powstają usieciowane, nierozpuszczalne i nietoksyczne polimery, o jasnej barwie i łatwo barwiące się.



Aby zapobiec przedwczesnemu usieciowaniu produktu reakcje polikondensacji wielofunkcyjnych związków aminowych z aldehydem mrówkowym prowadzi się w środowisku obojętnym. Proces sieciowania znacznie przyspieszają jony wodorowe i podwyższona temperatura. Powstałe produkty znajdują zastosowanie jako kleje, spoiwa do tłoczyw lub laminatów oraz środki impregnujące.

B. Otrzymywanie żywicy mocznikowo-formaldehydowej

Odczynniki i sprzęt

1. Mocznik
2. 40% wodny roztwór formaldehydu
3. 20% wodny roztwór HCl
4. Szampon do włosów lub płyn do mycia naczyń
5. Barwniki: fluoresceina, oranż metylowy, bromofenol, stęż. wodny roztwór KMnO₄, itp.
6. Probówki szklane
7. Łaźnia wodna
8. Pipety miarowe i Pasteura
9. Mieszadło typu Vortex

Wykonanie ćwiczenia

W probówce szklanej umieścić 1 g mocznika i dodać 1 mL 40% wodnego roztworu formaldehydu. W drugiej probówce umieścić takie same ilości mocznika i formaldehydu oraz dodać niewielką ilość barwnika lub detergentu (szampon lub płyn do mycia naczyń) z dodatkiem kilku kropel 20% wodnego roztworu HCl. Zawartość probówek dokładnie wymieszać i ogrzewać na łaźni wodnej w temperaturze około 80°C aż do momentu rozpuszczenia mocznika. Następnie odczekać 10 minut i ponownie ogrzewać probówki przez około 15 min. Po ostygnięciu masa plastyczna zestala się.

C. Identyfikacja produktów polikondensacji

Odczynniki i sprzęt

1. Aceton
2. Chloroform
3. Lodowaty kwas octowy
4. Stężony kwas solny
5. 20% wodny roztwór NaOH
6. Palnik gazowy
7. Szczypce
8. Pipety Pasteura
9. Pipety miarowe
10. Probówki szklane
11. Papierki wskaźnikowe
12. Łaźnia wodna
13. Mieszadło typu Vortex

Wykonanie ćwiczenia

- A. Mały kawałek badanego polimeru wprowadzić za pomocą szczypiec do dolnej, zewnętrznej części płomienia palnika. Próbka poliamidu zapala się natychmiast i paląc się formuje małe, pienne kuliste krople. Barwa płomienia jest biała z brzegami słabo niebieskimi. Po wyjęciu próbki z płomienia obserwuje się spontaniczne palenie, któremu towarzyszy specyficzna woń przypominająca zapach włosów lub świeżego selera. Próbka aminoplastu pali się bardzo słabo, tworząc kuliste krople, gaśnie natychmiast poza płomieniem. Paleniu towarzyszy charakterystyczny zapach palonej ryby. Barwa płomienia jest niebieskożółta.
- B. Do czterech szklanych probówek wlać kolejno: aceton, chloroform, lodowaty kwas octowy oraz stężony kwas solny (**ostrożnie!**). Następnie do probówek wrzucić małe, podobnej wielkości kawałki badanego poliamidu. Poliamidy i aminoplasty rozpuszczają się jedynie w kwasie octowym i solnym.
- C. Do probówki wsypać około 0,5 g rozdrobnionego poliamidu (np. pociętej żyłki wędkarskiej) lub aminoplastu oraz około 2 g rozdrobnionego NaOH (**ostrożnie!**). Mieszaninę wytrząsać po czym zwilżyć przez dodanie około 0,5 ml wody. Probówkę ogrzewać w płomieniu palnika trzymając u jej wylotu papierek wskaźnikowy. W wymienionych warunkach poliamidy i aminoplasty rozkładają się z wydzielaniem amoniaku.

Zakres materiału

Polikondensacja a poliaddycja – zasadnicze różnice w mechanizmie polimeryzacji, ważniejsze typy reakcji polikondensacji, reakcje uboczne towarzyszące polikondensacji, struktura i właściwości znanych polikondensatów: nylon, elana, kevlar, metody otrzymywania i właściwości poliamidów oraz aminoplastów.

Literatura

1. Korytkowska-Wałach A, Gibas M, Kajewska-Kania K, Chemia Makrocząsteczek. Materiały do ćwiczeń laboratoryjnych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2012
2. Rabek JF, Polimery. Otrzymywanie, metody badawcze, zastosowanie, Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa 2013
3. Pielichowski J, Puszyński A, Chemia Polimerów, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów 2012
4. Rabek JF, Współczesna wiedza o polimerach, Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa 2008
5. Pielichowski J, Puszyński A, *Preparatyka Polimerów*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne TEZA, Kraków 2005