

## POLIMERYZACJA KONDENSACYJNA – SYNTEZA POLIAMIDU 6.10.

*Zagadnienia teoretyczne:* polimeryzacja kondensacyjna, poliamidy – otrzymywanie i charakterystyka

### 1. WIADOMOŚCI WSTĘPNE

Procesem polikondensacji (polimeryzacji kondensacyjnej wg. IUPAC) nazywamy proces, w którym z substratów małowcząsteczkowych tworzą się nowe, większe cząsteczki (oligomerów i polimerów). Jednocześnie dochodzi do wydzielenia prostego związku małowcząsteczkowego ( $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $NH_3$  itp.) jako ubocznego produktu reakcji. Specyficzną cechą polikondensacji jest jej stopniowość odnosząca się do etapu wzrostu łańcucha. Polimeryzacja stopniowa zachodzi na skutek bezpośredniej reakcji grup funkcyjnych występujących w monomerach, a mechanizm tych procesów jest analogiczny do mechanizmu procesów prowadzących do związków małowcząsteczkowych. W praktyce zatem monomery jednocześnie reagują nie tylko między sobą, ale i z tworzącymi się oligomerami (dimerami, trimerami, tetramerami itd.) oraz z makrocząsteczkami. Reagują również między sobą cząsteczki oligomerów oraz polimerów. Każdy akt tworzenia łańcucha polimeru jest taką samą reakcją grup funkcyjnych. Zwykle stopniowe reakcje wzrostu łańcucha przebiegają znacznie wolniej niż reakcje łańcuchowe, a tworzące się przy tym produkty pośrednie są względnie stabilne i można je wydzielić lub rozdzielić.

Polikondensację, w której udział biorą cząsteczki dwóch (lub więcej) różnych monomerów dwu- lub wielofunkcyjnych nazywa się heteropolikondensacją. Jeżeli reagują cząsteczki jednego tylko rodzaju monomeru wielofunkcyjnego mamy do czynienia z homopolikondensacją (np. polikondensacja aminokwasów prowadząca do poliamidów oraz polikondensacja hydroksykwasów dająca poliestry).

Istotnym dla przebiegu polikondensacji zagadnieniem jest funkcyjność ( $f$ ) monomeru. Przez funkcyjność potencjalną monomeru rozumie się liczbę grup funkcyjnych przypadających na jedną cząsteczkę monomeru (np. gliceryna jest substratem trójfunkcyjnym). W sytuacji, gdy funkcyjność wszystkich pojedynczych cząsteczek monomerów równa się 2 powstają polimery liniowe (tzw. polimeryzacja liniowa). Polimeryzacja z udziałem monomerów o  $f > 2$  może prowadzić do tworzenia się polimeru o budowie usieciowanej.

Procesy polikondensacji dzielą się na równowagowe i nierównowagowe. Te pierwsze prowadzi się z reguły w wysokiej temperaturze w fazie stopionej, usuwając jednocześnie małowcząsteczkowy produkt uboczny za pomocą podciśnienia lub destylacji azeotropowej. W tym przypadku konieczne jest również przestrzeganie stechiometrycznego udziału poszczególnych monomerów. Polikondensację nierównowagową prowadzi się najczęściej w niskiej temperaturze i stosuje monomery z grupami funkcyjnymi o dużej reaktywności. W procesie tym równowaga jest znacznie przesunięta w stronę tworzącego się polimeru. Reakcję tę prowadzi się na granicy faz lub w roztworze. W tych warunkach szybkość zachodzącej reakcji chemicznej jest większa niż szybkość dyfuzji monomerów. Klasycznymi przykładami tego typu procesów są reakcje chlorków kwasów dikarboksyłowych z diaminami lub difenolami (otrzymuje się odpowiednio poliamidy oraz poliarylany).

Dodawanie małowcząsteczkowych związków monofunkcyjnych do układu reakcyjnego w procesie polikondensacji jest częstym sposobem regulacji masy cząsteczkowej polikondensatu. Jest to jednocześnie metoda blokowania reaktywnych grup końcowych.

Efekty cieplne procesów polikondensacji są zwykle niewielkie (30-40 kJ/mol), stąd podwyższenie temperatury reakcji zwiększa szybkość realizowanego procesu. Zbyt wysoka temperatura powoduje jednak występowanie reakcji ubocznych (degradacji, dekarboksylacji, sieciowania). Większość procesów polikondensacji przebiega w obecności katalizatorów (najczęściej stosowane są kwasy, wodorosole oraz tlenki metali). Niekiedy reakcja ma charakter autokatalityczny.

W przemyśle polikondensację prowadzi się najczęściej następującymi metodami: w stopie (w masie), w roztworze oraz na granicy faz. Stosuje się również metody kombinowane, jak:

- kondensacja dwuetapowa – kondensacja wstępna (prepolimeryzacja) i właściwa polikondensacja
- transestryfikacja i następnie polikondensacja
- reakcja otwarcia pierścienia w procesie hydrolitycznej polimeryzacji i polikondensacji

### ***1.1. Polikondensacja w stopie (masie)***

Metoda ta polega na zmieszaniu ciekłych lub stapianiu stałych monomerów i następnie ogrzewaniu ich w odpowiednio wysokiej temperaturze, często w obecności katalizatorów. W celu usunięcia małowcząsteczkowego produktu ubocznego, aby przesunąć stan równowagi reakcji w kierunku powstającego produktu, stosuje się obniżenie ciśnienia (szczególnie w końcowym etapie), przepływ gazu obojętnego (odcina dostęp tlenu z powietrza i zapobiega

procesom utleniania, które mogą zachodzić w wysokiej temp.) lub wprowadza czynnik azeotropujący.

Zaletami polikondensacji w masie są, m.in.:

- maksymalne wykorzystanie pojemności reaktora
- niewielka ilość odpadów i ścieków
- możliwość bezpośredniego wykorzystania stopu polimeru do formowania włókien, folii, klejów, bez konieczności wyodrębniania polimeru

Do wad zalicza się m.in.:

- konieczność stosowania wysokiej temperatury (miejscowe przegrzania, destrukcja termiczna produktu)
- konieczność stosowania monomeru o odpowiednio wysokiej stabilności termicznej
- duży wzrost lepkości produktu szczególnie w końcowym etapie procesu, co utrudnia usuwanie małocząsteczkowego produktu ubocznego
- długi czas procesu

## ***1.2. Polikondensacja w roztworze***

Proces polikondensacji w roztworze (tzw. metoda rozpuszczalnikowa) przebiega z zastosowaniem odpowiednich rozpuszczalników (najczęściej organicznych lub wody), w których rozpuszczalne są zarówno monomery, jak i tworzący się polimer. Bardzo często prowadzi się ją w temperaturze pokojowej lub nieco podwyższonej (40-70°C); zbyt wysoka temperatura może prowadzić do dezaktywacji grup funkcyjnych oraz do zwiększania udziału reakcji ubocznych.

Metoda rozpuszczalnikowa jest szczególnie przydatna w przypadku syntez polimerów o wysokiej temperaturze mięknięcia oraz polimerów nietrwałych termicznie. Do zalet zalicza się: możliwość sprawnego odprowadzania ciepła reakcji i utrzymania temperatury na stałym poziomie (bez lokalnych przegrzań polimeru) oraz możliwość szybkiego usuwania produktów ubocznych reakcji, np. na drodze destylacji azeotropowej. Podstawowymi wadami są: stosunkowo małe wykorzystanie objętości reaktora, konieczność stosowania dużych ilości rozpuszczalników (często toksycznych, palnych i wybuchowych), stosowanie dużych ilości wytrącalników w celu wydzielenia polimeru, dodatkowe operacje przemywania polimeru, jego filtrowanie i suszenie.

Metodę tę, mimo licznych mankamentów, stosuje się dość powszechnie do otrzymywania żywic fenolowo- i aminowo-formaldehydowych, poli(tereftalanu etylenu) i innych poliestrów, czy też poliamidu 6.6.

### ***1.3. Polikondensacja na granicy faz***

Polikondensacja na granicy faz (zwana również nierównowagową) przebiega na granicy dwóch nie mieszających się ze sobą faz, przy czym każdy z substratów jest rozpuszczalny tylko w jednej z nich; mogą to być układy typu: faza ciekła (najczęściej jedną z faz jest woda), faza ciekła – faza gazowa oraz faza ciekła – faza stała. W procesie tym wyróżnia się dwa etapy: dyfuzję reagenta (do warstwy organicznej) i jego reakcję z reagentem rozpuszczonym w tej fazie.

Proces polikondensacji na granicy faz przebiega najczęściej z dużą szybkością, co jest wynikiem stosowania bardzo reaktywnych monomerów. Dominują tutaj procesy dyfuzyjne, a więc na szybkość reakcji ma wpływ, oprócz budowy chemicznej monomeru i rodzaju rozpuszczalnika, także intensywność mieszania i stopień rozwinięcia powierzchni międzyfazowej. W reakcji tej istnieje zależność ciężaru cząsteczkowego powstającego polimeru od stężenia substancji wyjściowych, brak natomiast zależności ciężaru cząsteczkowego od stosunku molowego reagentów.

Zaletami są:

- mała energia aktywacji (8-10 kJ/mol)
- krótki czas reakcji (zwykle nie przekracza 1 h)
- duża masa cząsteczkowa tworzącego się polimeru
- brak konieczności stosowania równomolowego stosunku reagentów
- możliwość stosowania monomerów o mniejszej czystości
- prosta i nieskomplikowana aparatura
- możliwość prowadzenia procesów w sposób ciągły
- możliwość stosowania warunków niskiego ciśnienia i temperatury

Do wad zalicza się:

- konieczność operowania dużymi ilościami rozpuszczalników
- możliwość tworzenia się większych ilości oligomerów cyklicznych
- konieczność stosowania drogich (wysokoreaktywnych) monomerów

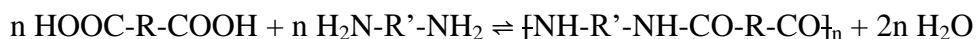
## 2. POLIAMIDY

### 2.1. Otrzymywanie

Poliamidy zaliczane są do związków wielkocząsteczkowych, zawierających w makrocząsteczce powtarzające się ugrupowanie amidowe –CONH–. Otrzymywać je można na drodze:

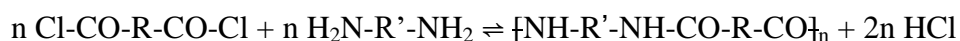
- a) reakcji polikondensacji kwasów dikarboksylowych z diaminami
- b) reakcji dichlorków kwasów karboksylowych z diaminami
- c) reakcji polikondensacji aminokwasów
- d) syntezy laktamów przez ich polimeryzację lub hydrolizę do aminokwasów i dalszą polikondensację

Najczęściej stosowaną metodą syntezy poliamidów jest polimeryzacja kondensacyjna kwasów dikarboksylowych z diaminami – jednoetapowa lub dwuetapowa (z wydzieleniem soli aminy - na ogół związku krystalicznego, łatwego do oczyszczenia).



Proces ten prowadzi się w bloku lub w roztworze. Metoda w masie polega na ogrzewaniu substratów w stanie stopionym powyżej temperatury topnienia powstającego związku wielkocząsteczkowego (zazwyczaj 180-300°C). W tego typu polikondensacji stosuje się tylko te monomery, które w temperaturze procesu nie ulegają rozkładowi. Dodatkową trudność stanowi odprowadzanie lotnego monomeru ze środowiska reakcji wraz z małowcząsteczkowymi produktami ubocznymi. Dlatego często stosuje się polikondensację pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym, a po osiągnięciu pewnego stopnia przereagowania proces prowadzi się pod ciśnieniem zmniejszonym. Polikondensację w roztworze prowadzi się w rozpuszczalniku o wysokiej temperaturze wrzenia, który nie reaguje z poliamidem i jednocześnie rozpuszcza monomer i polimer (np. fenol i jego homologi). Powstały poliamid wytrąca się alkoholem etylowym, octanem etylu lub ich mieszaniną.

Bardzo szybko i wydajnie otrzymuje się poliamidy w reakcji dichlorków kwasów karboksylowych z diaminami, prowadzonej na granicy faz. Reakcja ta jest nieodwracalna i przebiega na granicy rozdziału dwóch niemieszających się rozpuszczalników (np. wody, w której rozpuszcza się diaminę oraz węglowodoru, w którym rozpuszcza się dichlorek kwasu dikarboksylowego).



Na granicy dwóch faz powstaje błonka poliamidu lub proszek - w wypadku intensywnego mieszania. Wydzielający się chlorowódz jest pochłaniany w fazie wodnej z rozpuszczoną w niej aminą lub dodatkowo z wodorotlenkiem nieorganicznym.

Dogodną metodą otrzymywania poliamidów jest też homopolikondensacja aminokwasów. Aminokwasy, w których grupa aminowa jest połączona z mniej niż 6 grupami metylenowymi nie dają poliamidów liniowych, lecz produkty cyklizacji wewnętrznej lub kwasy nienasycone w przypadku  $\beta$ -aminokwasów. Polikondensację aminokwasów prowadzi się w stopie w temperaturze powyżej 200°C i dąży do osiągnięcia możliwie niskiego stężenia wody w stanie równowagi.

Przykładem stosowania laktamów w procesie otrzymywania poliamidów jest synteza poliamidu 6. W reakcji tej zachodzi polikondensacja  $\epsilon$ -kaprolaktamu w obecności wody, w temperaturze 240-270°C (do mieszaniny dodaje się też kwas organiczny: octowy lub adypinowy w celu otrzymania produktu o określonym średnim stopniu polimeryzacji).

Znane są również metody otrzymywania poliamidów na drodze polimeryzacji monomerów pod wpływem metali alkalicznych, wodoroków, wodorotlenków, węglanów metali alkalicznych, alkoholatów, związków Grignarda itp.

Wprowadzenie do łańcucha poliamidowego pierścieni alicyklicznych lub aromatycznych powoduje polepszenie odporności termicznej produktu. Poliamidy aromatyczne otrzymuje się w procesie diamin z chlorkami kwasów dikarboksyłowych. Reakcję tę można prowadzić metodą polikondensacji na granicy faz, emulsyjną lub roztworową. W praktyce stosuje się głównie tę ostatnią. Ma ona następującą zaletę: wraz z powstaniem polimeru otrzymuje się roztwór przędzalniczy o odpowiednim stężeniu, z którego można formować włókna. Jako rozpuszczalnik stosuje się dimetyloacetamid, który jest akceptorem powstającego w procesie chlorowodoru. Do roztworu polimeru w tym rozpuszczalniku dodaje się wodorotlenku wapnia, który neutralizuje środowisko reakcji, a powstający chlorek wapnia zwiększa stabilność roztworu przędzalniczego. Dodatek soli metali alkalicznych do roztworu, w którym odbywa się polikondensacja wpływa dodatnio na jej przebieg, zapewniając otrzymanie polimeru o większym ciężarze cząsteczkowym.

Poliamidy mają własne nazewnictwo zwyczajowe oparte na:

- ✓ liczbie składników biorących udział w syntezie
- ✓ liczbie atomów węgla występujących w jednostce powtarzalnej

np. PA 6 ← ilość węgli w jednostce powtarzalnej, jedna cyfra oznacza, że w syntezie bierze udział jeden typ składnika (homopolikondensacja).

PA 6.6 ← ilość atomów węgla w składniku dikarboksylowym

↑ ilość atomów węgla w składniku aminowym

### 2.1.1. Poliamid 6.6

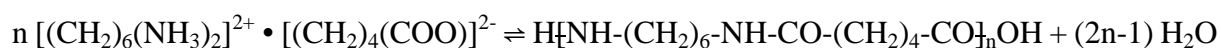
Poliamid 6.6 (produkowany pod nazwą *Nylon* przez firmę Du Pont) wytwarzany jest w wyniku kondensacji kwasu adypinowego z heksametylenodiaminą. Syntezę poliamidu prowadzi się dwuetapowo. W pierwszym etapie, w wyniku zobojętniania heksametylenodiaminy stechiometryczną ilością kwasu adypinowego, otrzymuje się adypinian heksametylenodiaminy (heksasól AH):



W procesie otrzymywania heksasoli AH wyróżnia się następujące operacje technologiczne:

- przygotowanie roztworów obu substratów w metanolu
- zobojętnienie obu roztworów przez ich zmieszanie i wytrącenie się heksasoli AH w postaci krystalicznego osadu
- suszenie osadu heksasoli AH

Drugi etap związany z reakcją polikondensacji heksasoli AH prowadzi się metodą ciągłą lub okresową. W metodzie okresowej proces przebiega w autoklawie cylindrycznym ze stali kwasoodpornej, do którego wprowadza się roztwór heksasoli AH w gorącej wodzie destylowanej z dodatkiem stabilizatora (kwasu octowego stabilizującego końcowe reaktywne grupy aminowe poliamidu). Reakcja przebiega w atmosferze azotu. Zawartość reaktora ogrzewa się w ciągu 3 h do temp. 220-240°C (ciśnienie 1,75 MPa); w tych warunkach tworzy się najpierw prepolimer, który ogrzany w ciągu następnych 2 h do temp. 260-270°C ulega dalszemu procesowi polikondensacji, połączonemu z wydzielaniem wody:



Następnie obniża się stopniowo ciśnienie w autoklawie, co prowadzi do odparowania głównej ilości pary wodnej ze środowiska reakcji, powodując jednoczesne mieszanie stopionego polimeru. Cały proces trwa 6-8 h i jest kontrolowany ilością wydzielonej wody. Po zakończeniu reakcji stopiony poliamid wyłacza się sprężonym azotem do wanny z wodą chłodzącą.

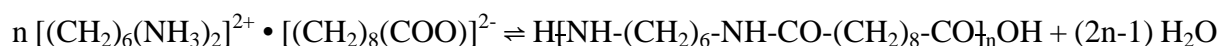
W podobnych warunkach otrzymuje się poliamid 6.6 metodą ciągłą, przy czym proces prowadzi się w dwóch autoklawach połączonych szeregowo (wstępna i właściwa polikondensacja heksasoli AH).

### 2.1.2. Poliamid 6.10

Poliamid 6.10 otrzymuje się w wyniku polikondensacji kwasu sebacynowego z heksametylenodiaminą, najczęściej dwuetapowo (w warunkach przemysłowych). W pierwszym etapie powstaje sebacynian heksametylenodiaminy (zwany heksasolą SH), w wyniku zobojętniania heksametylenodiaminy stechiometryczną ilością kwasu sebacynowego:



W drugim etapie zachodzi właściwy proces polikondensacji heksasoli SH:



## 2.2. *Poliamidy – właściwości oraz zastosowanie*

Właściwości poliamidów zależą od ich struktury, przede wszystkim od stosunku liczby ugrupowań amidowych (możliwość tworzenia wiązań wodorowych między wodorami grup iminowych grup amidowych a grupami karbonyłowymi sąsiedniego łańcucha) do metylenowych. Wraz ze wzrostem liczby grup amidowych w polimerze wzrasta jego temp. topnienia, sztywność, twardość oraz polarność.

Techniczne poliamidy są twardymi, podobnymi do rogu produktami o barwie od białej do żółtawej (żółtawy odcień jest wynikiem obecności produktów utleniania lub zanieczyszczeń związkami żelaza). Standardowe poliamidy charakteryzują się dużą wytrzymałością, sztywnością i twardością, wysoką temperaturą ugięcia pod obciążeniem, dużą odpornością na ścieranie oraz dobrą przetwarzalnością.

Poliamidy, jako polimery polarne, rozpuszczają się w rozpuszczalnikach polarnych, np. w stężonych kwasach (siarkowym, solnym, mrówkowym), fenolach i aminach. Nie rozpuszczają się w wodzie; dopiero para wodna o temp. powyżej 150°C może powodować hydrolizę wiązań amidowych polimeru, podobnie jak zasady. Poliamidy są odporne na rozpuszczalniki, oleje, paliwa, naftę, benzen, słabe roztwory zasad, estry, ketony; nie są natomiast odporne na kwasy, mocne roztwory zasad, zabarwiają się powierzchniowo herbatą, kawą, sokami owocowymi itp.



Poliamidy pod działaniem tlenu atmosferycznego i przy współdziałaniu podwyższonej temp. oraz promieniowania UV ulegają żółknięciu, a także degradacji. Wymagają zatem odpowiedniej stabilizacji. Dodatek fosforanów(III) zmniejsza ich podatność na żółknięcie, aminy aromatyczne są stabilizatorami świetlnymi, a aminy z zawadami sterycznymi są stosowane jako stabilizatory fotooksydacyjne. Dodatek sadzy natomiast zwiększa odporność na działanie czynników atmosferycznych.

Poliamid 6.6 charakteryzuje się dobrymi właściwościami użytkowymi i znajduje zastosowanie do wyrobu włókna, żyłki wędkarskiej, szczeciny syntetycznej, izolacji przewodów elektrycznych. Poliamid 4 stosuje się do produkcji ręczników, skarpet, dzianin, odzieży sportowej, dywanów, wytwarzania folii opakowaniowej itp. Poliamid 6 jest powszechnie używany do produkcji włókien syntetycznych.

### 3. WYKONANIE ĆWICZENIA

#### *Odczynniki:*

Dichlorek kwasu sebacynowego 2,95 g

Węglan sodu 2 g

Heksametylenodiamina 1,45 g

Woda destylowana 25 cm<sup>3</sup>

Cykloheksan 100 cm<sup>3</sup>

#### *Podstawowy sprzęt laboratoryjny:*

Zlewka x 2

Bagietka szklana

Naczynko wagowe x 2

Pipeta, nasadka lub gruszka

Pęseta

Pręt do nawijania polimeru

Łopatka metalowa

#### *Przebieg ćwiczenia*

W zlewce o pojemności 250 cm<sup>3</sup> sporządza się roztwór 2,95 g dichloru kwasu sebacynowego (obliczyć ilość cm<sup>3</sup> odpowiadającą wskazanej masie) w 100 cm<sup>3</sup> cykloheksanu (R-r 1). W zlewce o pojemności 100 cm<sup>3</sup> rozpuszcza się 2 g węglanu sodu w 25 cm<sup>3</sup> wody

destylowanej i do otrzymanego roztworu dodaje się 1,45 g heksametylenodiaminy (R-r 2). Otrzymany R-r 1 wlewa się ostrożnie do R-ru 2 (przy wykorzystaniu bagietki szklanej). Podczas łączenia roztworów należy obserwować zachodzące zmiany, a obserwacje zanotować w raporcie. Finalnie, powstający na granicy faz polimer za pomocą pęsety wyciąga się w postaci błony lub włókna i nawija na szpulę. Po uzyskaniu produktu odmywa się nad zlewką pozostałości rozpuszczalników. Produkt zostawia się do suszenia lub rozwija na metalowej płytce i mierzy.

**Uwagi:**

1. Przystąpienie do wykonania ćwiczenia wymaga zapoznania się z kartami charakterystyk substancji.

**Literatura:**

1. Jan Pielichowski, Andrzej Puszyński „Preparatyka polimerów” WNT, Kraków 2005.
2. Włodzimierz Szlezyngier „Tworzywa sztuczne” Tom 1 OW Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1996.
3. J. Pielichowski, A. Puszyński, Chemia polimerów, Kraków 2004.