

VII.6.4 Polykondenzace

Lineární polymery

H. Schejbalová & I. Stibor, str. 172.

I. Prokopová, str. 157.

D. Lukáš 2013

Vzdělávací záměr

1. Polykondenzace – uvést obecný průběh stupňovité reakce
2. Příklady polykondenzačních reakcí – polyestery, polyamidy, polyetery
3. Pryskyřice – nenasycené polyesterové p., glyptalové p., fenolformaldehydové p., novolaky, aminoplasty, epoxydové p., polysiloxany

Mezifázová polykondenzace

Cvičení



Z hlediska kinetiky je **polykondenzace stupňovitá reakce**, tj. sled opakujících se reakcí funkčních skupin výchozích látek.

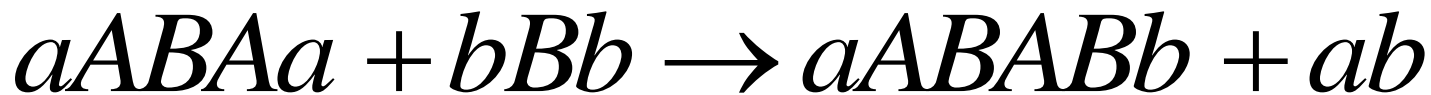
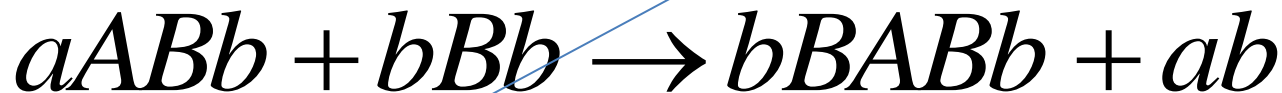
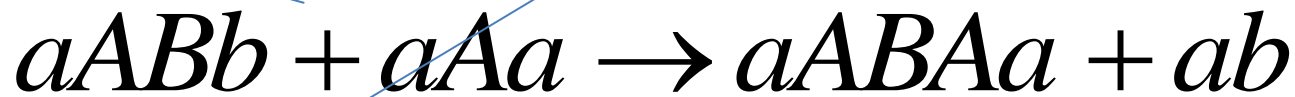
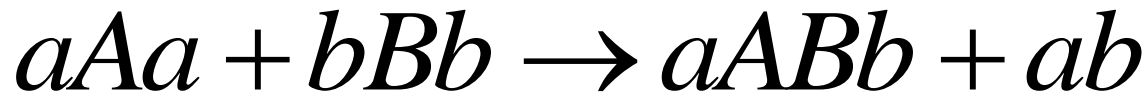
Při polykondenzaci spolu reagují dva stejné nebo různé monomery, které obsahují **dvě nebo více reakčních funkčních skupin**.

V průběhu reakce nevzniká jenom polymer, ale i **nízkomolekulární produkt** (např. voda, methanol, amoniak).

Reaktivita funkčních skupin je v podstatě **nezávislá na délce řetězce**, na němž jsou umístěny.

Polykondenzace byla pro výrobu polymeru poprvé použita v roce **1909**, kdy byl kondenzací fenolu s formaldehydem vyroben polymer, který dnes známe pod názvem **Bakelit**.

Průběh polykondenzace znázorňuje následující obecné schéma:



a, b jsou funkční skupiny

ab je vedlejší produkt

A, B jsou mery

Ze schématu plyne, že u polykondenzačních reakcí probíhají **náhodné reakce** mezi všemi počátečními reagenty i meziprodukty.

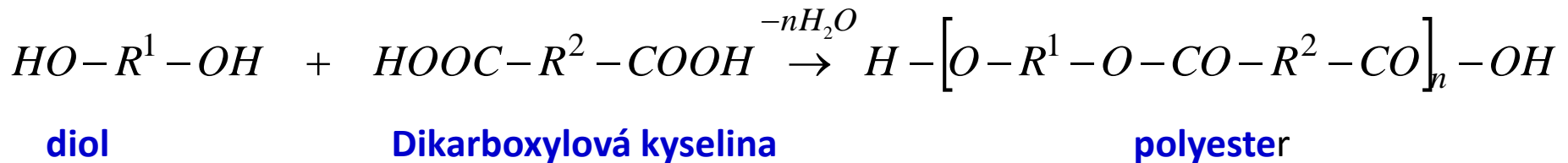
Po krátké době zreaguje většina monomeru, ale směs produktů obsahuje jen polymery o **nízkém polymeračním stupni**.

Vyššího polymeračního stupně lze dosáhnout **prodloužením doby polykondenzace**.

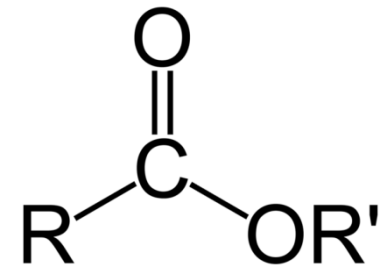
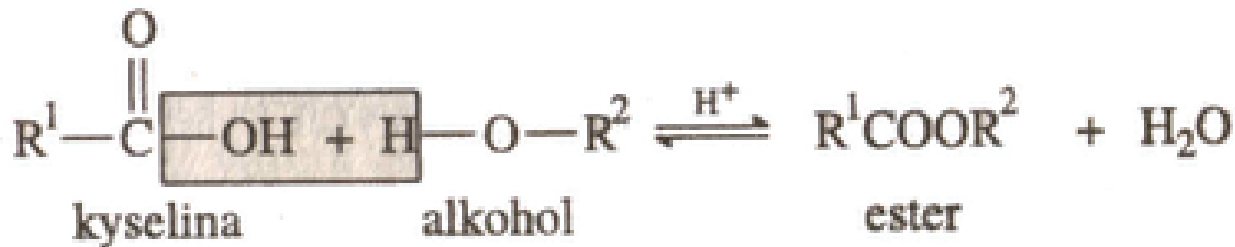
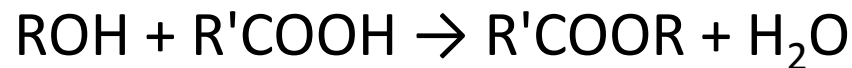
Vzhledem k tomu, že se při polykondenzaci jedná o reakce rovnovážné, lze vyššího polymeračního stupně dosáhnout **odstraňováním vedlejšího produktu**.

Nejběžnější **typy bifunkčních monomerů** používaných pro polykondenzaci a výsledné produkty vyjadřují následná obecná schémata:

a) Polyestery

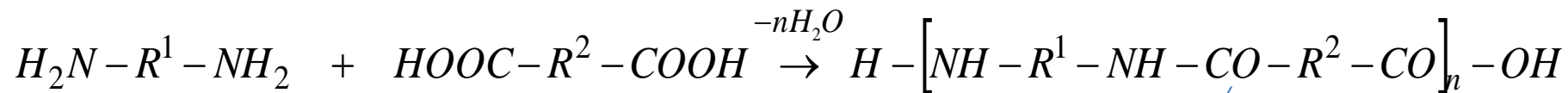


Esterifikace je **reakce alkoholu s kyselinou** nebo s jejím derivátem za vzniku esteru a vody.



Obecný vzorec esteru

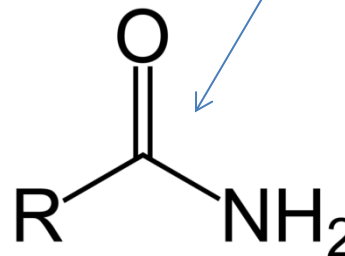
b) Polyamidy



diamin

Dikarboxylová kyselina

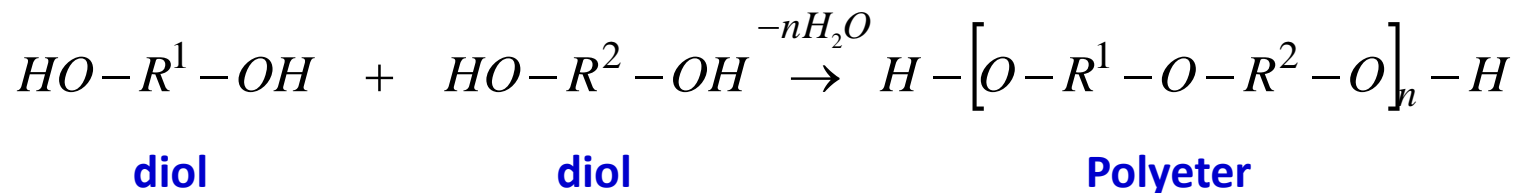
polyamid



Obecný vzorec amidu
karboxylové kyseliny.

Amidy karboxylových kyselin jsou organické sloučeniny, které vznikají náhradou skupiny OH karboxylové skupiny za amidovou skupinu NH_2 .

c) Polyetery



Etery jsou látky, které obsahují ve svých molekulách dvojnásobnou skupinu **—O—**, na kterou se vážou dva uhlovodíkové zbytky (obecný vzorec **R—O—R'**).

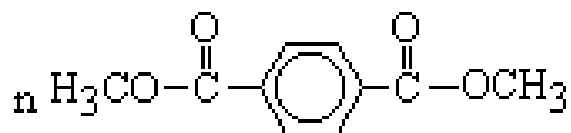
Jsou-li výchozí látky pro polykondenzaci **bifunkční**, získáváme **lineární polykondenzáty**, z nichž se řada uplatňuje při **výrobě textilních vláken** (polyestery, polyamidy).

Jedním z nejvýznamnějších polyesterů je **polyethyltereftalát (PET)**.

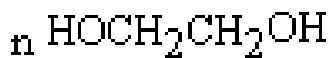
Vzniká kondenzací **dimethyltereftalátu** s **ethylenglykolem**.

Nízkomolekulárním produktem této reakce je **methanol**. U nás je známý pod obchodním názvem **Tesil** nebo **Terylén**.

Derivát dikarbonové kyseliny

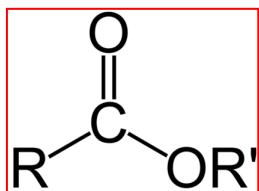
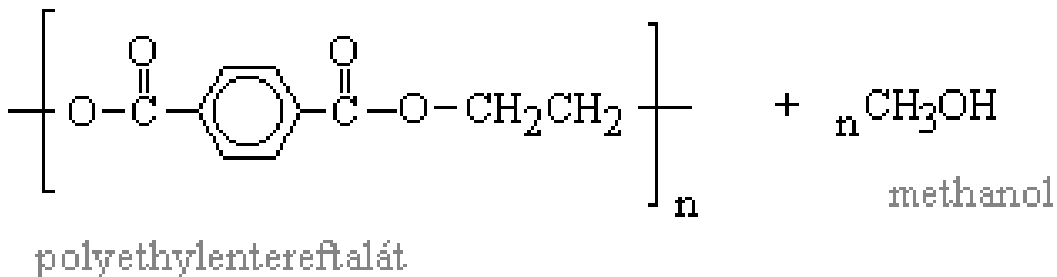


dimethyltereftalát



ethylenglykol

Esterifikace je reakce alkoholu s kyselinou nebo s jejím **derivátem** za vzniku esteru a vody.



<http://projektalfa.ic.cz/polykondenzace.htm>

Polyesterová vlákna (PES) jsou z:

- (a) *polyethylentereftalátu* (PET),
- (b) *polybutyletereftalátu* (PBT)
- (c) *polytrimatylentereftalátu* (PTT).

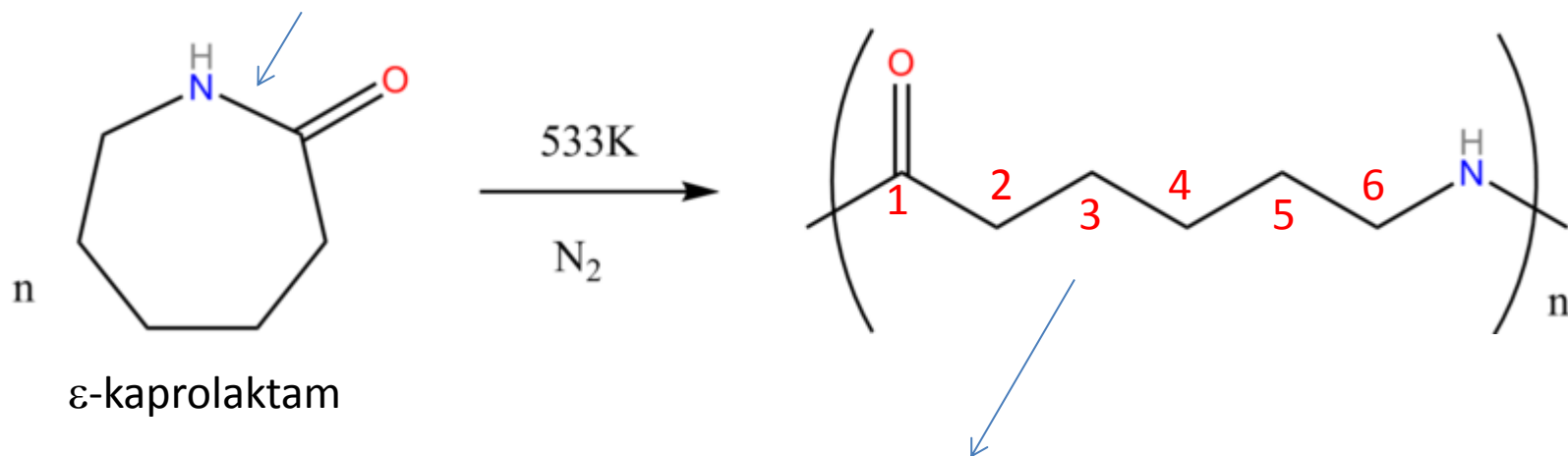
Označením polyesterová vlákna jsou zpravidla míněny výrobky z PET, ze kterého velká většina vláken pochází.

K nejdůležitějším kladným **vlastnostem** polyesterových vláken patří:

- **Vysoká odolnost** na světle, vůči povětrnosti a mikroorganismům (záclony).
- **Malá navlhavost** (rychlé sušení).

Příklady přirozeně se vyskytujících polyamidů jsou **proteiny**.

Polyamid 6 (Silon) se vyrábí polymerací ϵ -kaprolaktamu, všechny ostatní typy PA se vyrábějí polykondenzací diamínů a dikarboxylových kyselin.

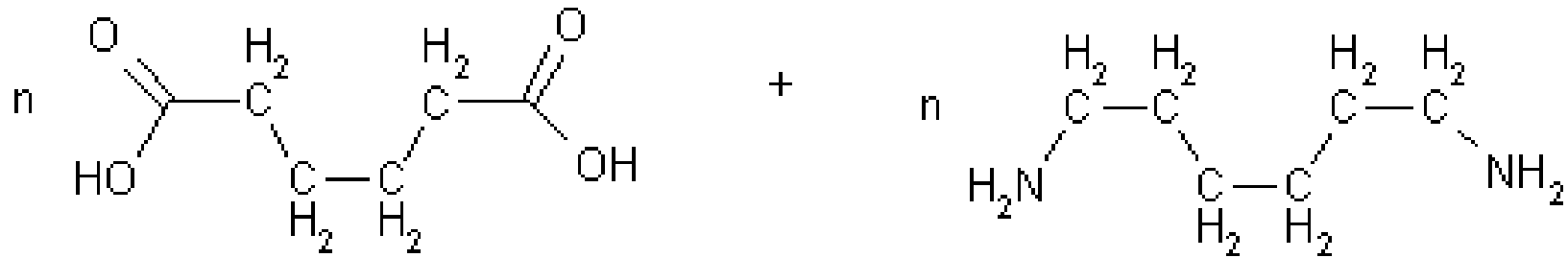


Polymerace Polyamidu 6 (Silon).

Číselné označení polyamidů vyjadřuje počet atomů uhlíku v základní stavebních jednotkách polyamidů.

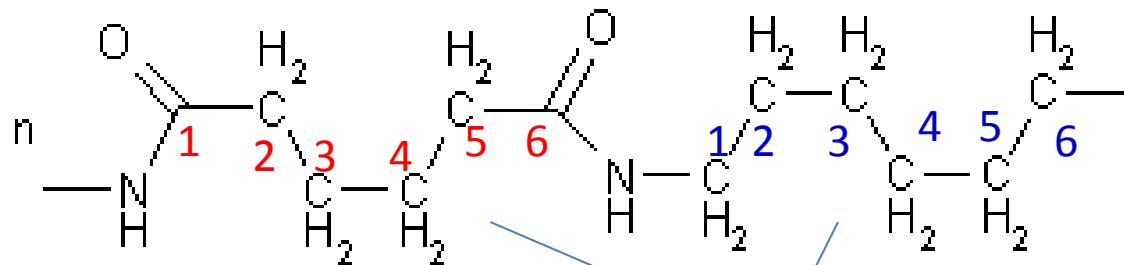
Viz kapitola polymerace cyklických sloučenin.

http://discovery.kcpc.usyd.edu.au/9.2.2-short/9.2.1_Condensation.html

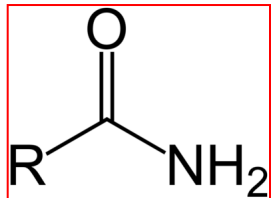


Dikarboxylová kyselina

Diamin



Polymerace Polyamidu 6, 6 (Nylon).

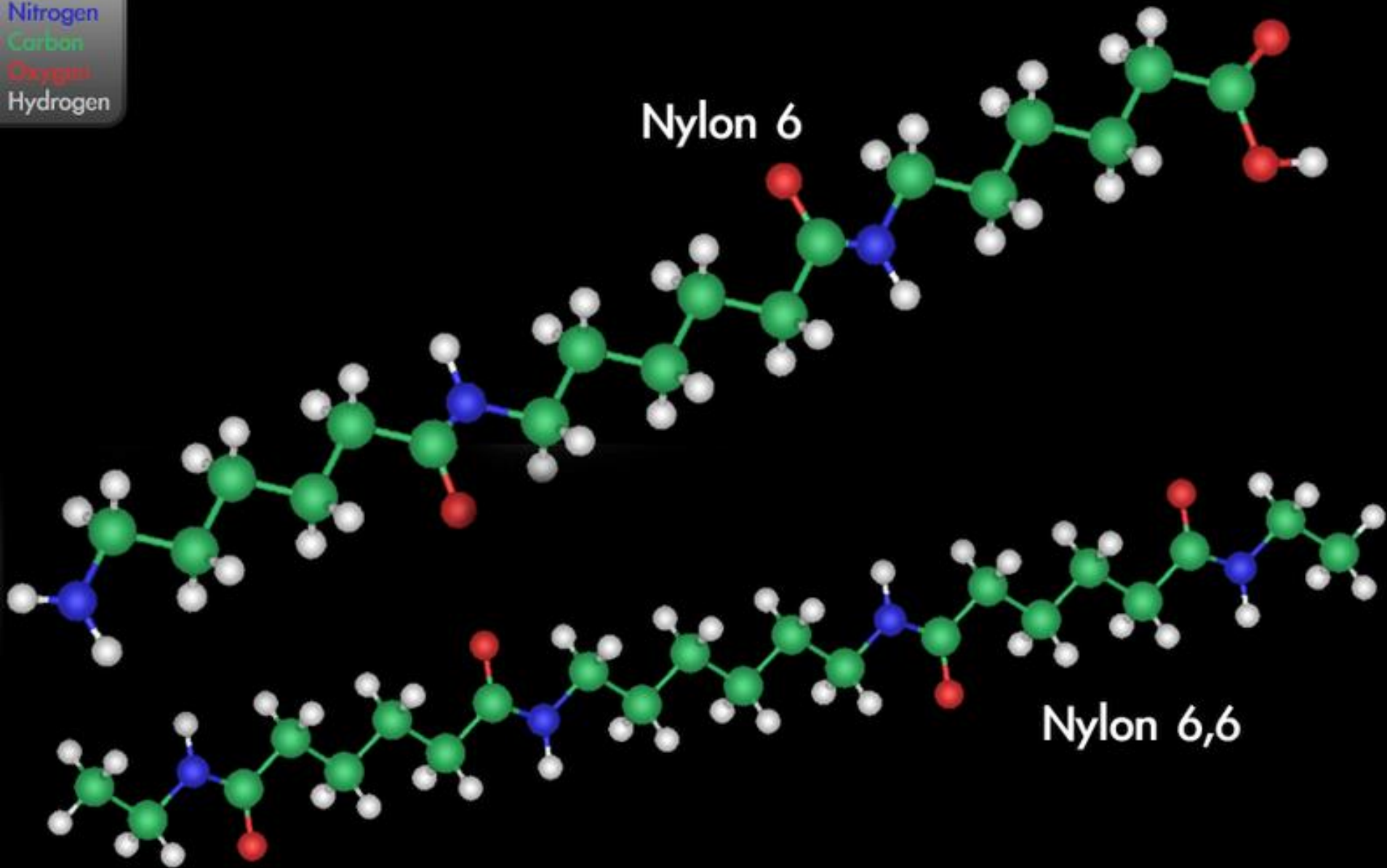


Číselné označení polyamidů vyjadřuje počet atomů uhlíku v základní stavebních jednotkách polyamidů.

Nitrogen
Carbon
Oxygen
Hydrogen

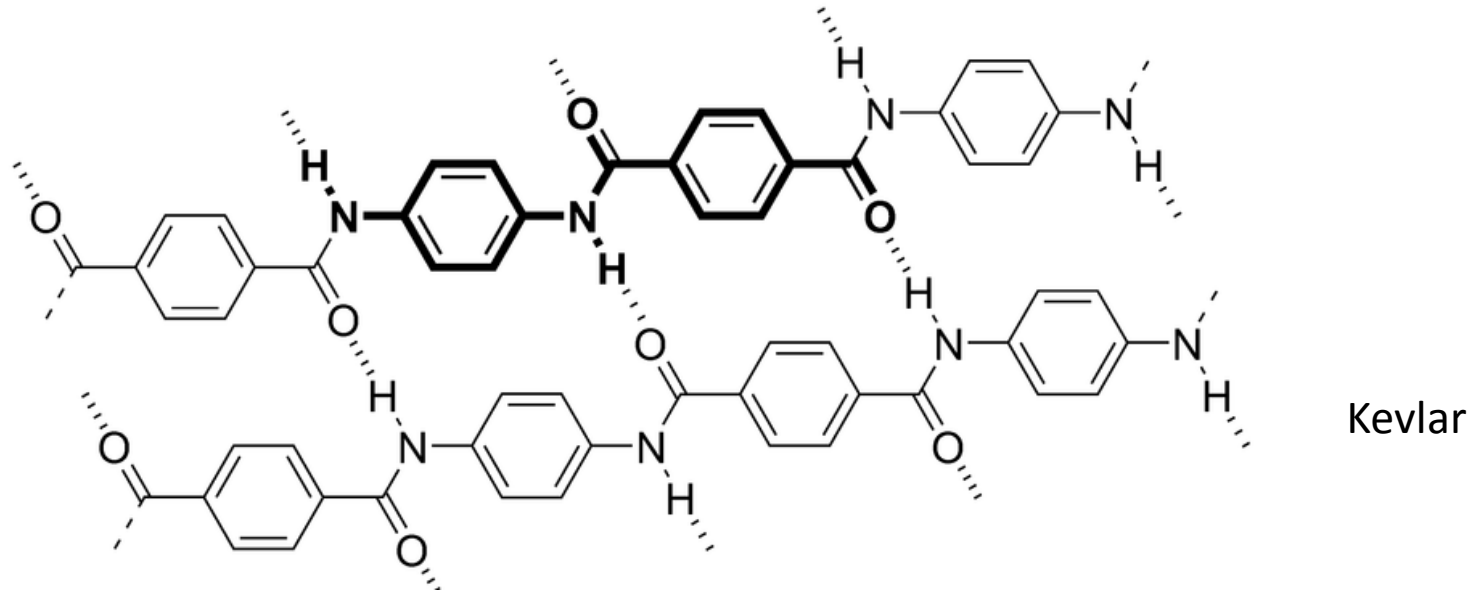
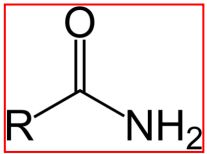
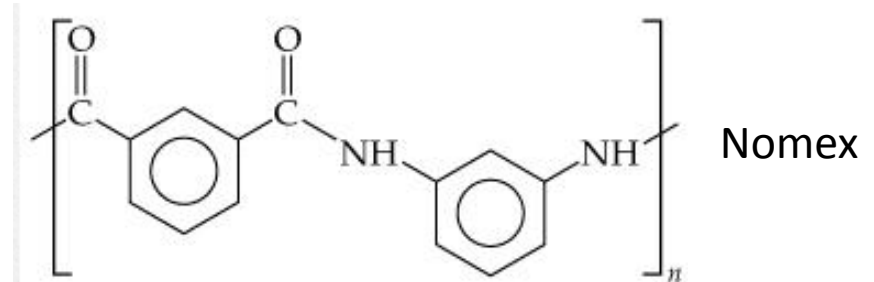
Nylon 6

Nylon 6,6



Aramidová vlákna: Získáme zavedením aromatického jádra do polymerního řetězce získáme vlákna, která mají podstatně vyšší bod tání.

Nomex je **meta-aramidové** vlákno odolné proti vysokým teplotám. Nomex byl vyvinut na začátku 60. let americkou společností DuPont.



Kevlar® je obchodní značka **para-aramidového** vlákna uvedeného na trh firmou DuPont v roce 1971.

Domácí úlohy:

1. Uveďte a popište slovy obecný průběh polykondenzace.
2. Uveďte alespoň 5 polymerů vyráběných polynondenzací.
3. Uveďte obecné schéma polykondezační reakce vedoucí ke vzniku poylesteru.
4. Uveďte obecné schéma polykondezační reakce vedoucí ke vzniku polyamidu.
5. Uveďte obecné schéma polykondezační reakce vedoucí ke vzniku poyleteru.
6. Uveďte polykondenzační reakci vedoucí ke vzniku polytereftalátu.

Vyřazené slajdy

Polymery vyráběné stupňovitými reakcemi

Typ polymeru	Charakteristické vazby vznikající při polyreakci
Polyamid	-NH-CO-
Polyester	-CO-O-
Polyether	-O-
Polykarbonát	-O-CO-O-
Polysiloxan	$\begin{array}{c} \quad \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- \\ \quad \end{array}$
Polymočovina	-NH-CO-NH-
Polyurethan	-O-CO-NH-
Fenolformaldehydové pryskyřice	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$
Močovinoformaldehydové pryskyřice	$\begin{array}{c} -\text{NH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NH}-, \\ -\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}- \end{array}$
Melaminoformaldehydové pryskyřice	$\begin{array}{c} >\text{N} & \text{N} & \text{N} & < \\ & \diagdown & / & \diagdown \\ & \text{C} & \text{C} & \text{C} \\ & / & \diagdown & / \\ & \text{N} & \text{N} & \text{N} \\ & & & \\ & \text{---} & \text{---} & \text{---} \end{array}$
Epoxidové pryskyřice	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{---} \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Polyimidy	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---C} & \text{---} & \text{N---} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C} & \text{C} \\ & / & \\ & \text{---} & \text{O} \end{array}$

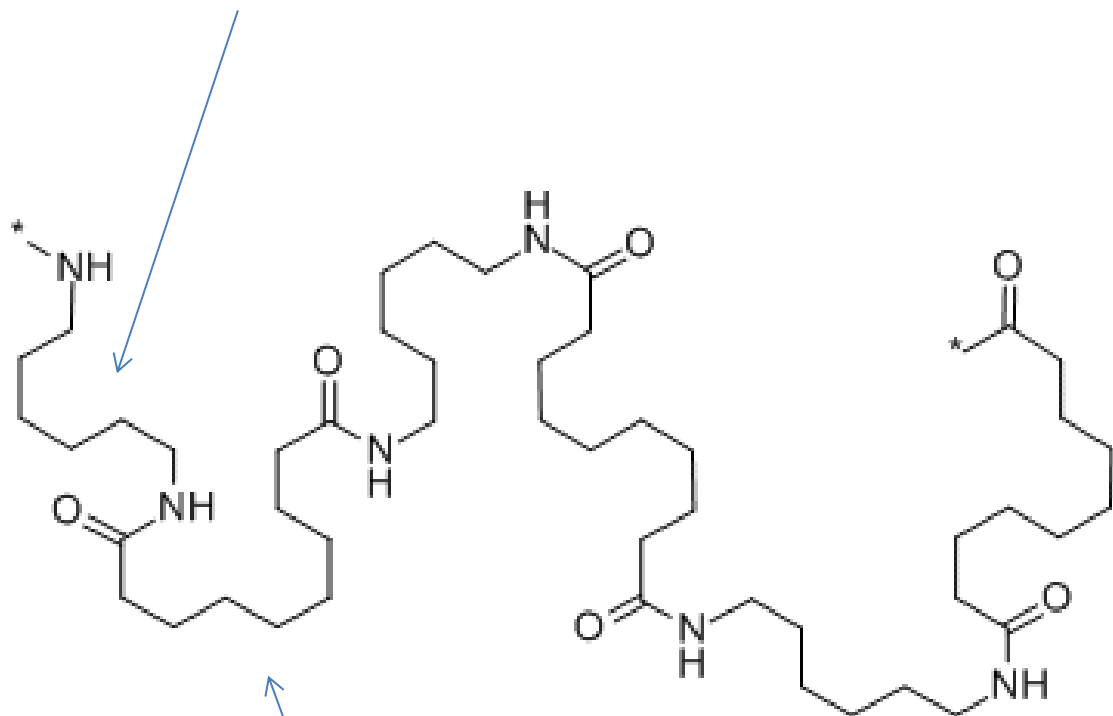
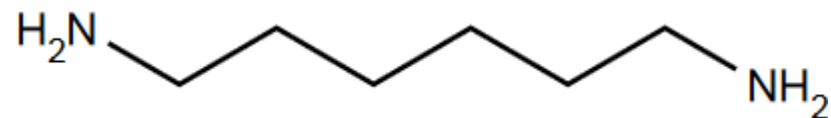
Tab. 8-2 Významné typy polymerů vyráběné stupňovitými polyreakcemi. Rozumí se tím polykondenzací a polyadicí!

Mnohé vlastnosti polyesterů se dají snadno zlepšit chemickými nebo mechanickými procesy, například:

- Zvýšenou **orientací molekul** se dá zvýšit **pevnost** (pneumatikové kordy, dopravní pásy, šicí nitě).
- Přimícháním malého množství chemikálií se dá zlepšit **žmolkovitost** (na úkor pevnosti), **afinita k barvivům** (k barvení nemodifikovaných vláken: disperzní barviva), **sráživost**, **obloučkovitost**.

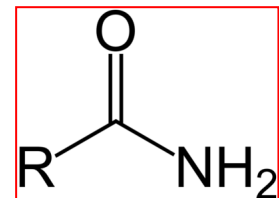
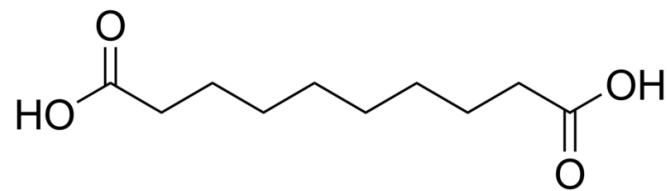
Omak a lesk PET vláken je velmi **podobný přírodnímu hedvábí**. Dosahuje se u vláken s neokrouhlým (např. trojúhelníkovým) průřezem.

Hexamethylenendiamin →



Kyselina sebaková →

kyselina 1,8-oktyldikarboxylová



Polyamid 6, 10, tj. Nylon 6,10