

VII.6.4 Polykondenzace

Pryskyřice

H. Schejbalová & I. Stibor, str. 172.

I. Prokopová, str. 157.

D. Lukáš 2013

Velkou skupinou makromolekulárních látek vyráběných polykondenzací jsou **pryskyřice** .

Polykondenzace pryskyřic probíhá ve dvou stupních:

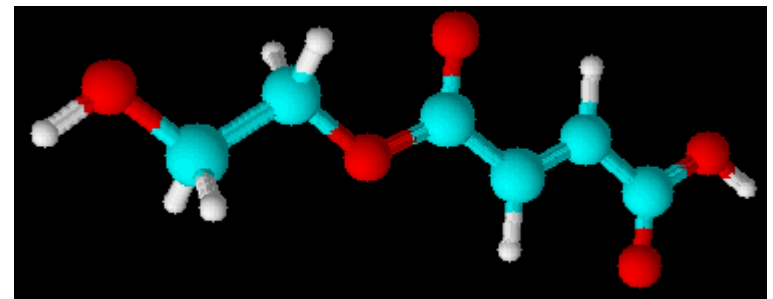
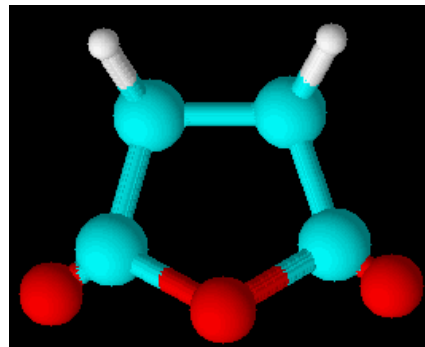
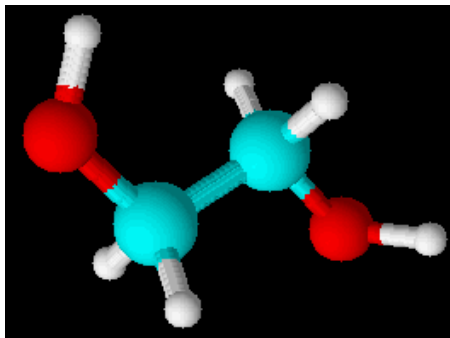
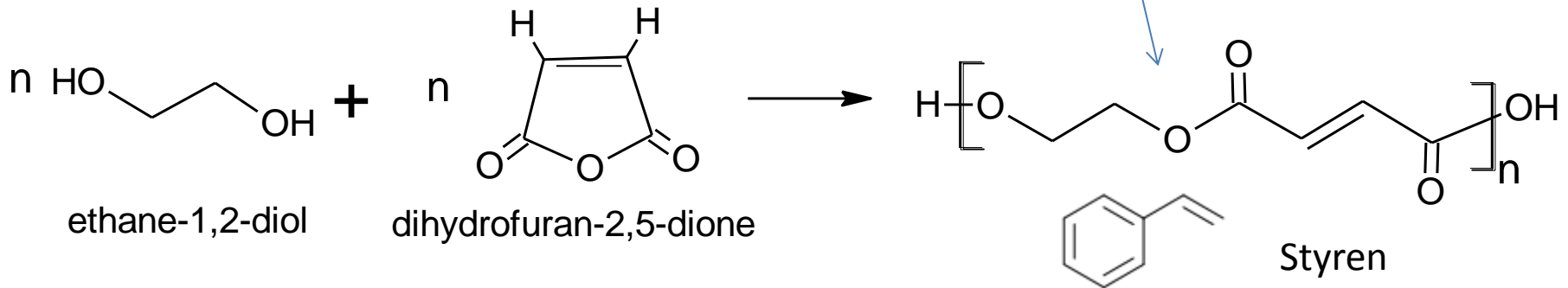
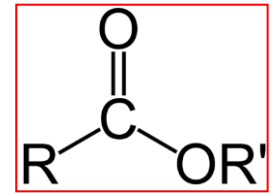
1. Nejprve vznikne relativně **nízkomolekulární produkt** s lineární strukturou.
2. Dalším zahříváním nebo po přidavku další složky dojde k následné reakci za vzniku trojrozměrné **zesítěné struktury**.

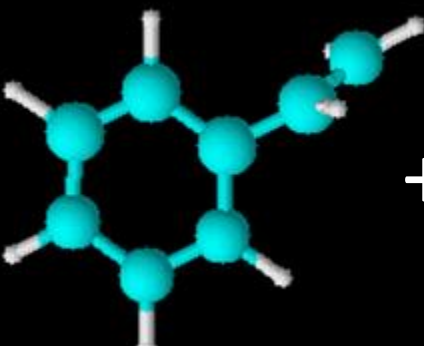
Výsledný produkt je prakticky nerozpustný v běžných organických rozpouštědlech. Má výborné mechanické vlastnosti a tepelnou odolnost.

Nenasycené polyesterové pryskyřice našly široké uplatnění při výrobě sklolaminátů.

•Výroba:

1. Nejprve se připraví lineární nenasycený polyester.
2. Přidáním dalšího monomeru (styrenu) a iniciátoru dojde k polykondenzaci.

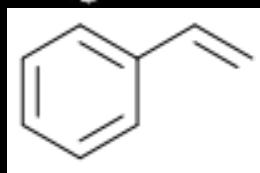




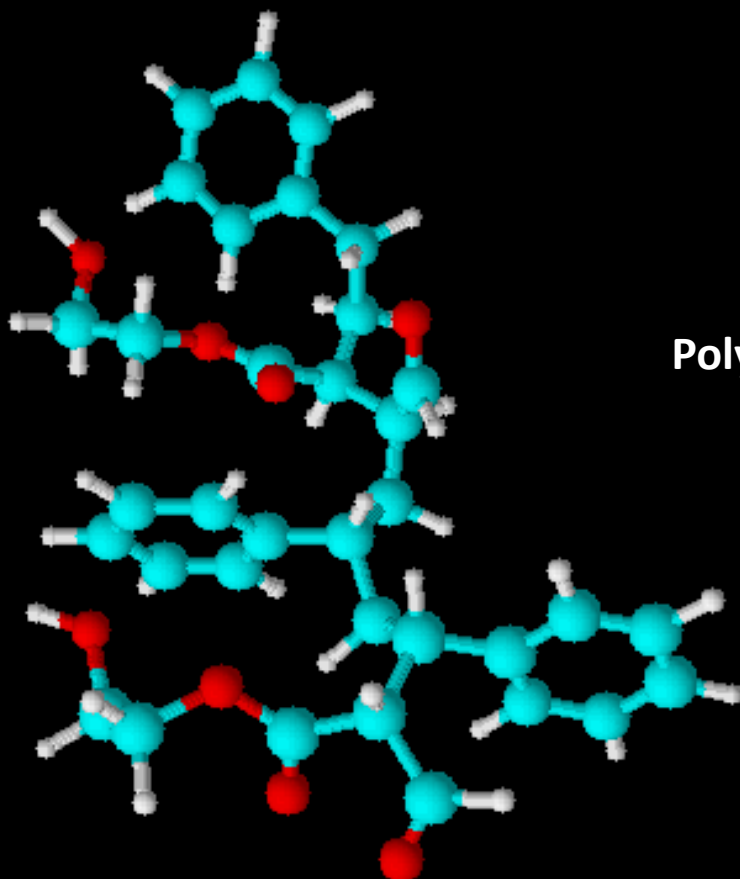
+



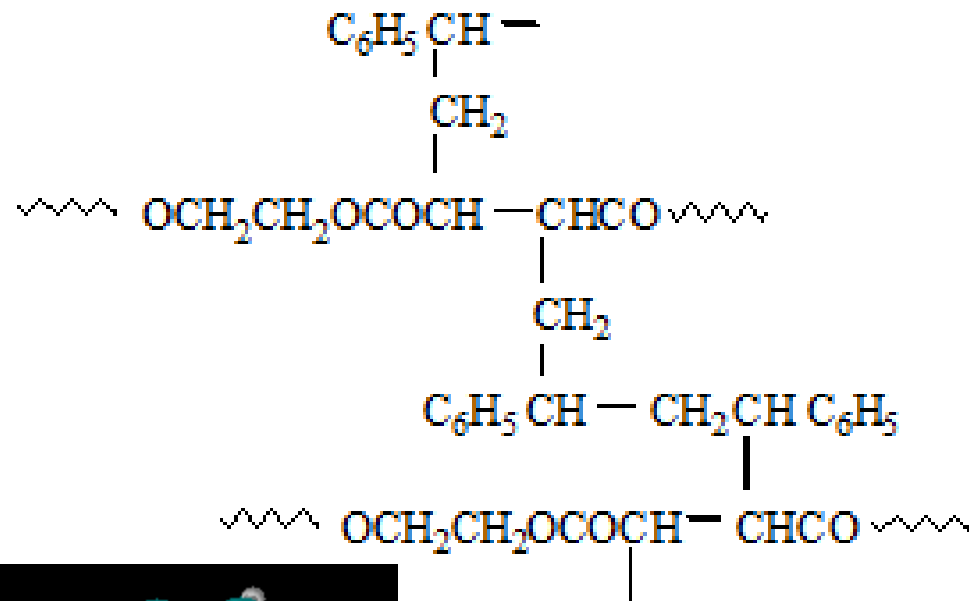
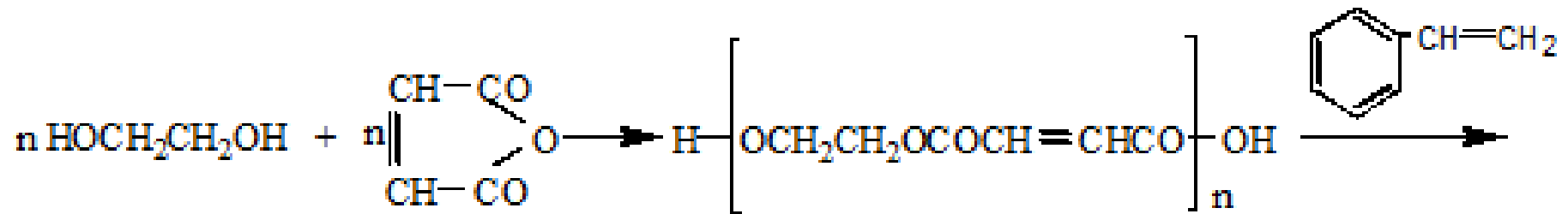
Nenasycený
Polyester



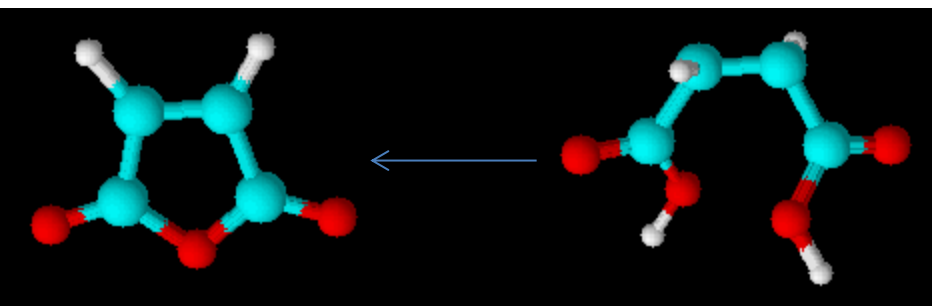
Styren



Polyesterová pryskyřice



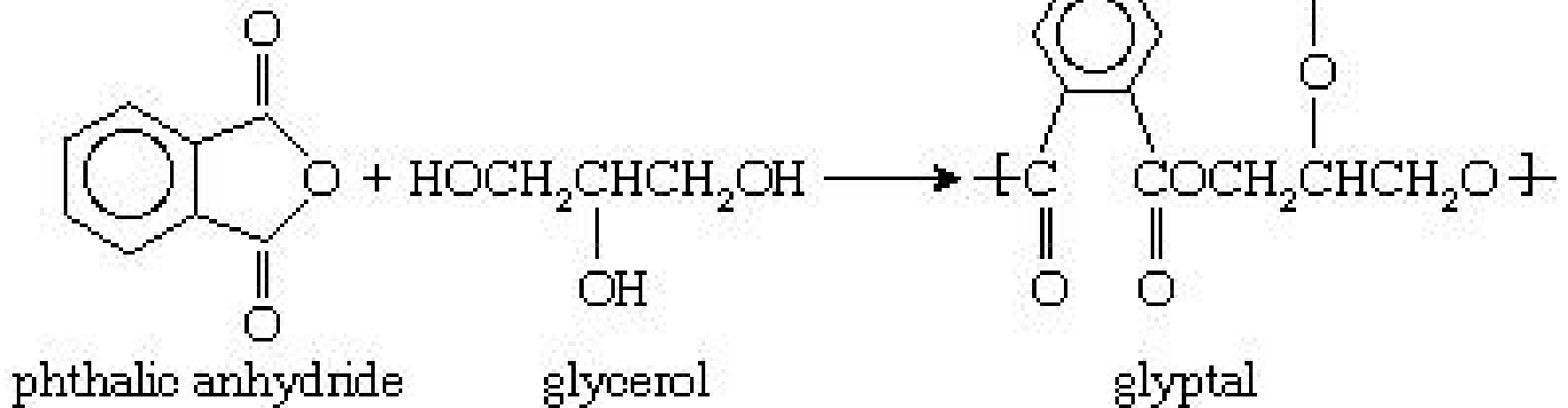
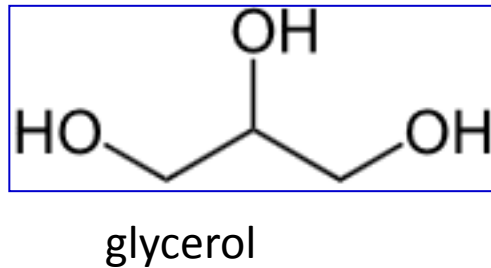
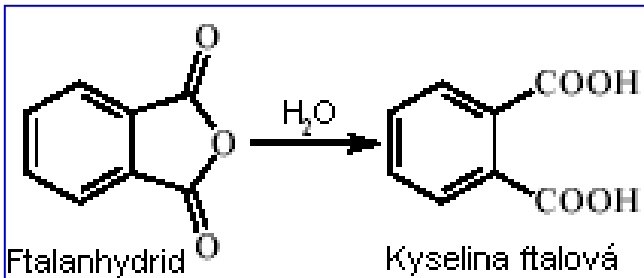
furan-2,5-dione



Kyselina maleinová

Zesítné polymery vznikají při reakci látek s více než dvěma funkčními skupinami. Nejstarším typem trojrozměrných polyesterů jsou glyptalové pryskyřice, vznikající reakcí glycerolu s ftalanhydridem:

V koncentraci 20% se používají glyptalové pryskyřice jako plastifikátor do výbušniny Semtex.

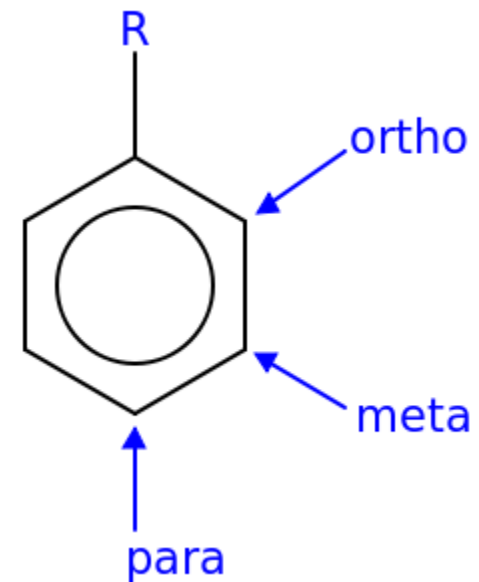


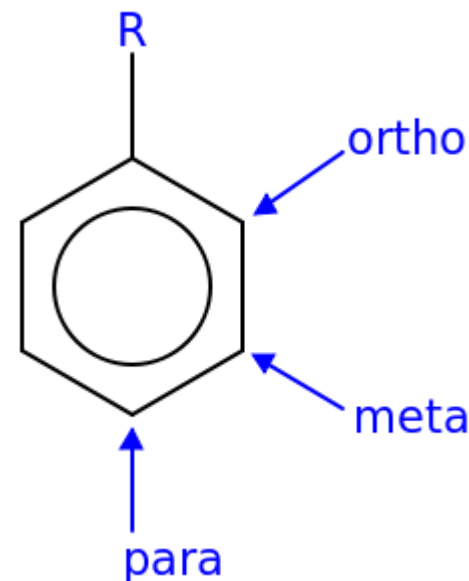
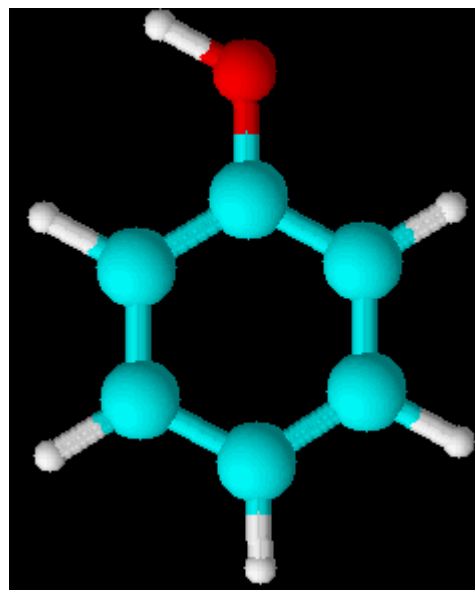
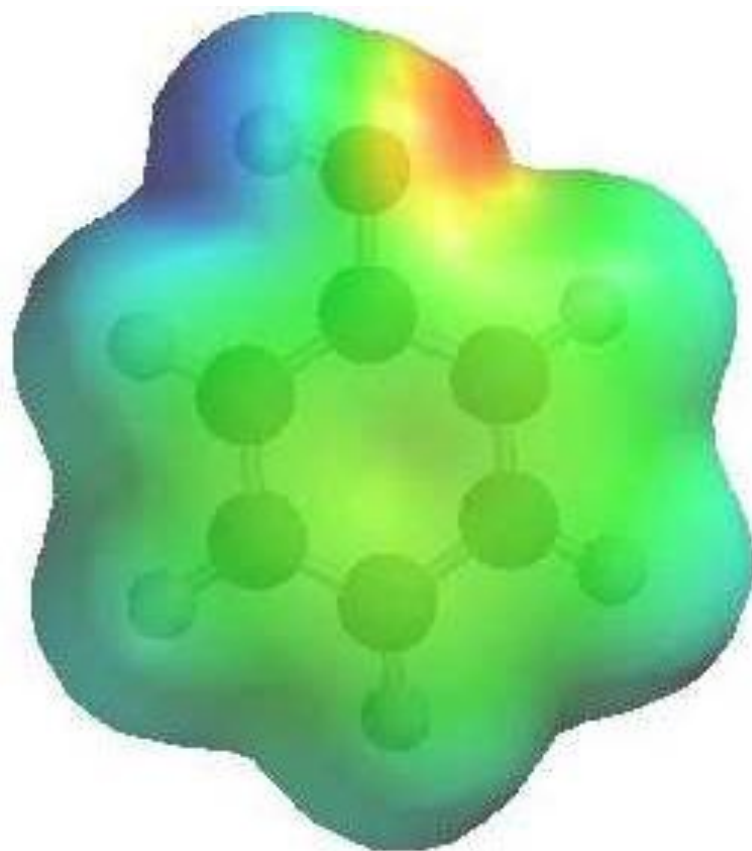
Fenoplasty a aminoplasty: představují významnou skupinu makromolekulárních látek.

Fenoplasty (fenolformaldehydové pryskyřice) vznikají **polykondenzací fenolů** (fenol, krezol) **s aldehydy**.

Reakci katalyzují jak kyseliny, tak i zásady a struktura a vlastnosti vzniklých polykondenzátů jsou závislé jak na typu použitého katalyzátoru, tak na poměru reakčních složek.

K **reakci na aromatickém jádře** dochází v místech s maximální elektronovou hustotou (tj. **ortho-** a **para-** poloha k OH-skupině).





Elektrostatický potenciál fenolu:

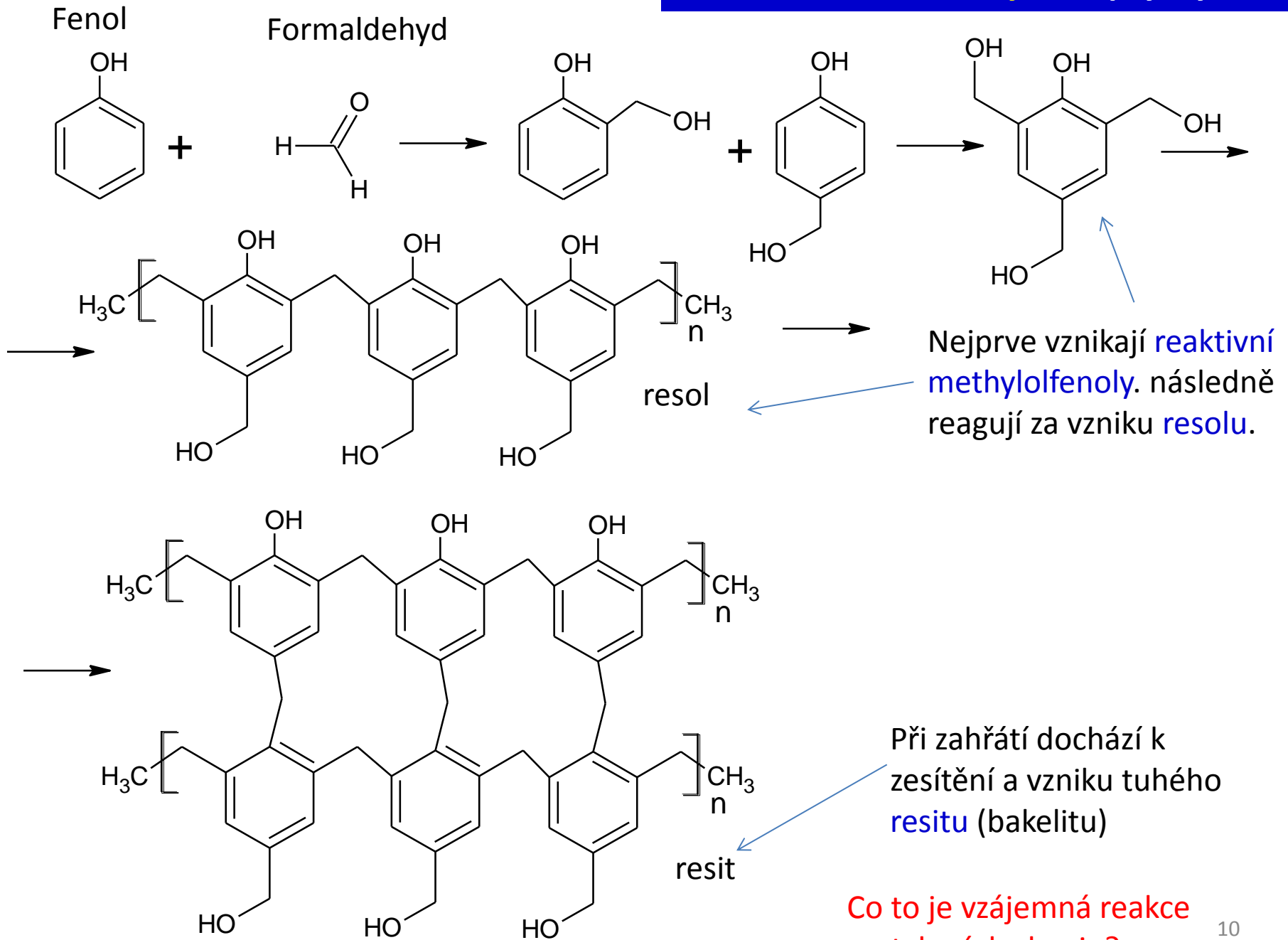
Červená – vyšší hustota elektronů
Modrá - nižší je hustota elektronů.

Na kyslíkovém atomu hydroxyly je oblast s vysokou elektronovou hustotou (červená) díky volnému elektronovému páru.

<http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/carey/student/olc/ch24/phenols.html>

Při alkalicky katalyzované kondenzaci v přebytku formaldehydu vznikají nejprve **reaktivní methylofenoly**, které následně reagují za vzniku nízkomolekulárního produktu – **resolu**.

Při zahřátí dochází vzájemnou reakcí methylolových skupin k zesítní a vzniku tuhého, nerozpustného a netavitelného produktu – **resitu** (bakelitu)



UNITED STATES PATENT OFFICE.

LEO H. BAEKELAND, OF YONKERS, NEW YORK.

METHOD OF MAKING INSOLUBLE PRODUCTS OF PHENOL AND FORMALDEHYDE.

942,699.

Specification of Letters Patent.

Patented Dec. 7, 1909.

No Drawing.

Application filed July 13, 1907. Serial No. 383,684.

To all whom it may concern:

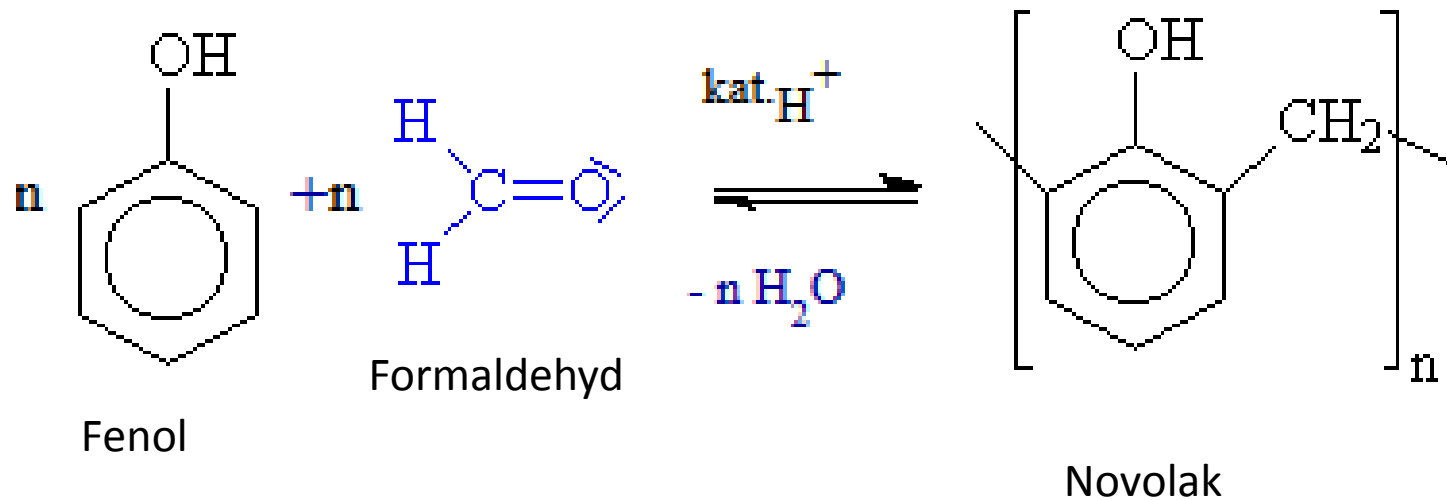
Be it known that I, LEO H. BAEKELAND, a citizen of the United States, residing at Sing Rock, Harmony Park, Yonkers, in the county of Westchester and State of New York, have invented certain new and useful Improvements in Methods of Making Insoluble Condensation Products of Phenols and Formaldehyde, of which the following is a specification.

In my prior application Ser. No. 358,156, filed February 18, 1907, I have described and claimed a method of indurating fibrous or cellular materials which consists in impregnating or mixing them with a phenolic body and formaldehyde, and causing the same to react within the body of the material to yield an insoluble indurating condensation product, the reaction being accelerated if desired by the use of heat or condensing agents. In the course of this reaction considerable quantities of water are produced, and a drying operation is resorted to to expel it.

arate or stratify on standing. The lighter or supernatant liquid is an aqueous solution, which contains the water resulting from the reaction or added with the reagents, whereas the heavier liquid is oily or viscous in character and contains the first products of chemical condensation or dehydration. The liquids are readily separated, and the aqueous solution may be rejected or the water may be eliminated by evaporation. The oily liquid obtained as above described is found to be soluble in or miscible with alcohol, acetone, phenol and similar solvents or mixtures of the same. This oily liquid may be further submitted to heat on a water- or steam-bath so as to thicken it slightly and to drive off any water which might still be mixed with it. If the reaction be permitted to proceed further the condensation product may acquire a more viscous character, becoming gelatinous, or semi-plastic in consistence. This modification of the product is insoluble or incompletely soluble in alcohol but soluble or partially soluble in ace-

Bakelit v roce [1907](#) jako první připravil [belgický chemik Leo Hendrik Baekeland \(1863–1944\)](#) Je to vůbec první průmyslově vyráběná umělá hmota.

Použijeme-li jako katalyzátor kyselinu a ekvimolární směs reaktantů vznikají lineární polymery – **novolaky**.



<http://canov.jergym.cz/polymery/polykond/novolak.html>

Novolak neobsahuje žádné reaktivní methylolové skupiny, takže se zahřátím nevytvrzuje ale naopak taje (termoplast).

Z fenoplastů se vyrábějí výlisky pro elektrotechniku, strojírenství, stavebnictví a chemický průmysl.

- Resoly se používají na impregnaci a vytvrzování papíru, textilu a dřeva.
- Novolayky se používají jako lepidla, tmely a lakařské pryskyřice

Aminoplasty jsou kondenzační produkty fomaldehydu s močovinou nebo melaninem. Kondenzace probíhá ve dvou stupních:

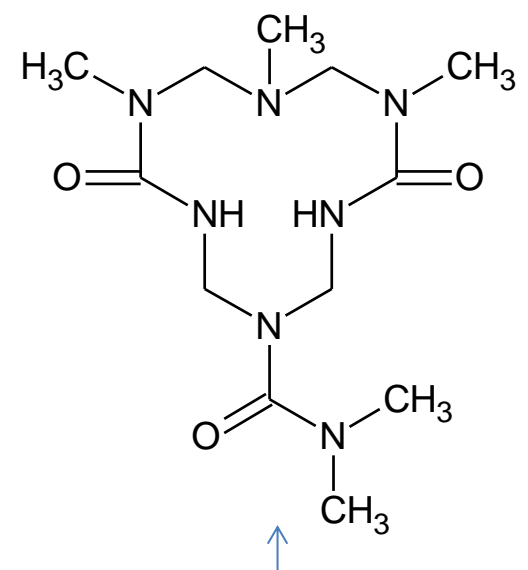
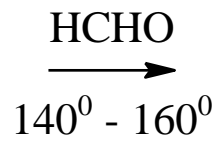
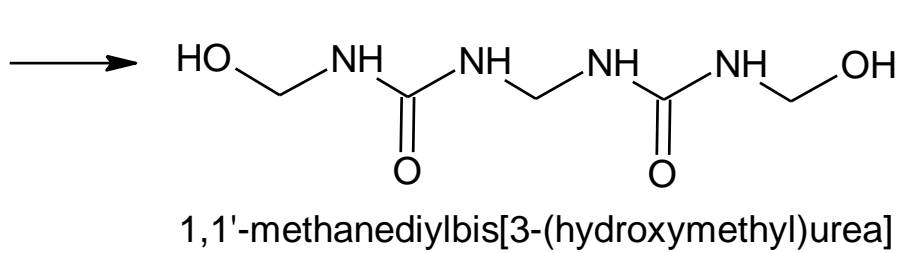
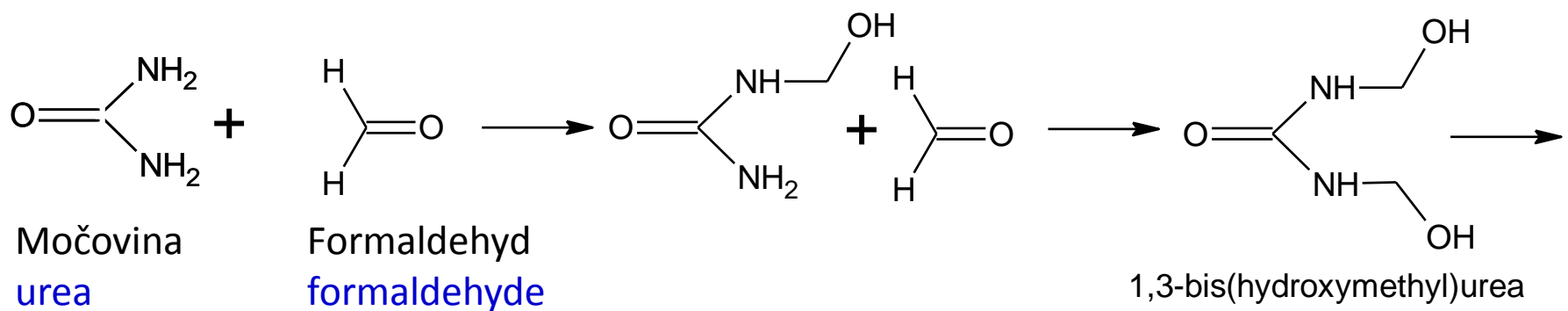
1. Reakce aminoskupiny s formaldehydem za vzniku methylolderivátů (tzv. reaktivní předkondenzáty).
2. Vytvrzení (zesítnění) teplem nebo za přítomnosti kyselých katalyzátorů.

Aminoplasty se používají zejména na výrobu:

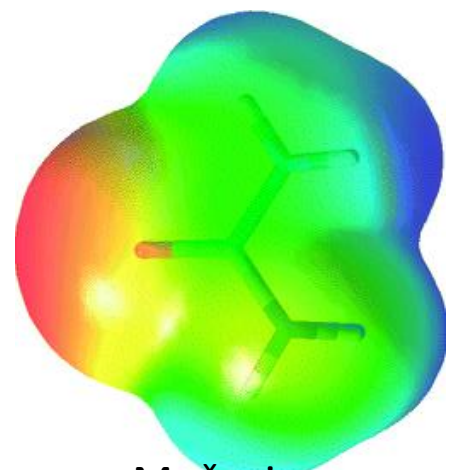
Překližek a dřevovláknitých desek,

Lisovací hmoty ve směsi s práškovou celulózą

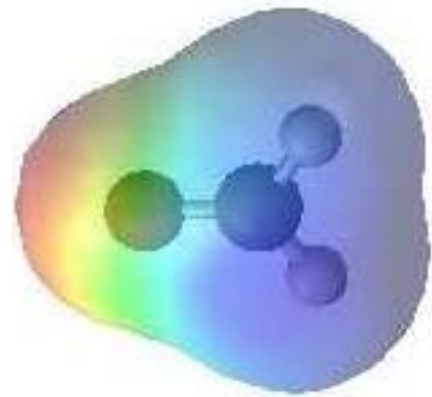
Prostředek pro nemačkovou a nesrážlivou úpravu bavlny.



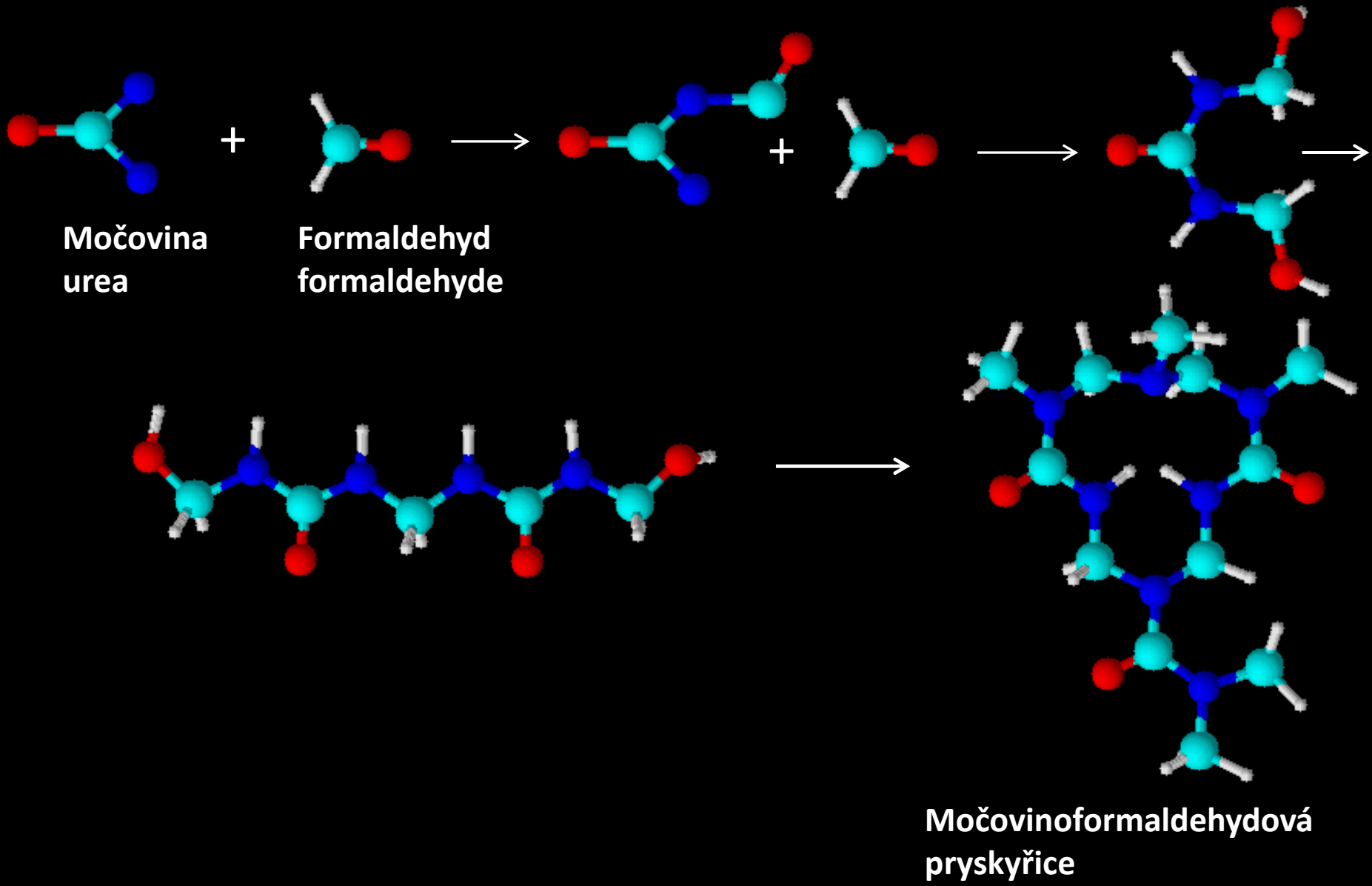
Močovinoformaldehydová pryskyřice



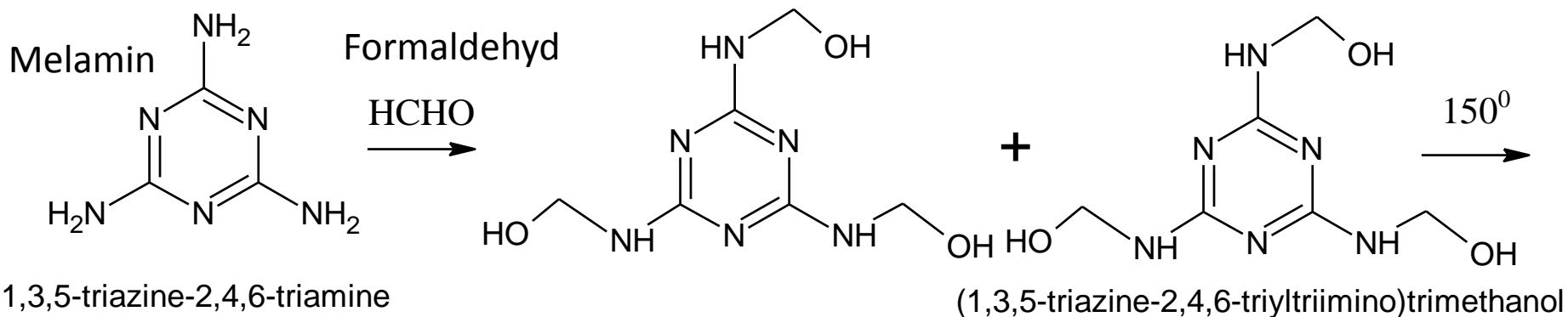
Močovina, urea



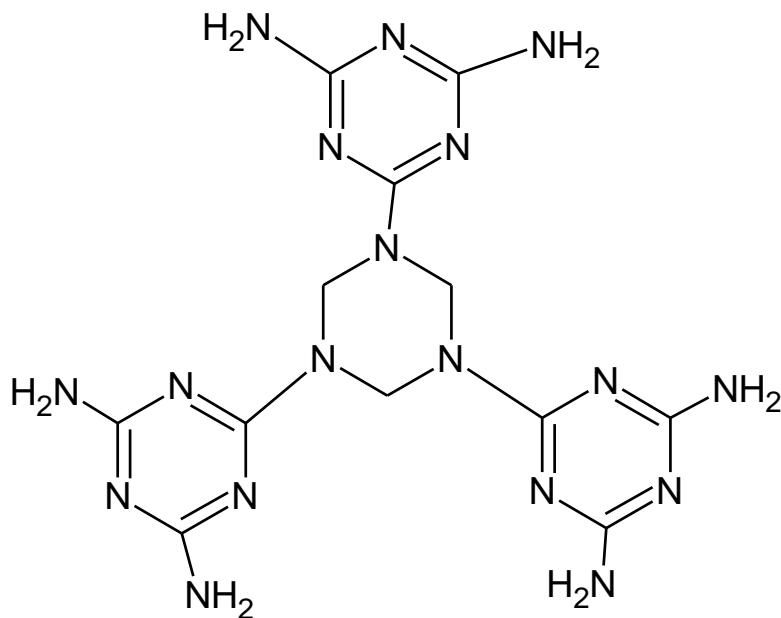
Formaldehyd, formaldehyde



Kondenzací melaminu s formaldehydem v alkalickém prostředí vznikají obdobným způsobem melaminoformaldehydové pryskyřice.

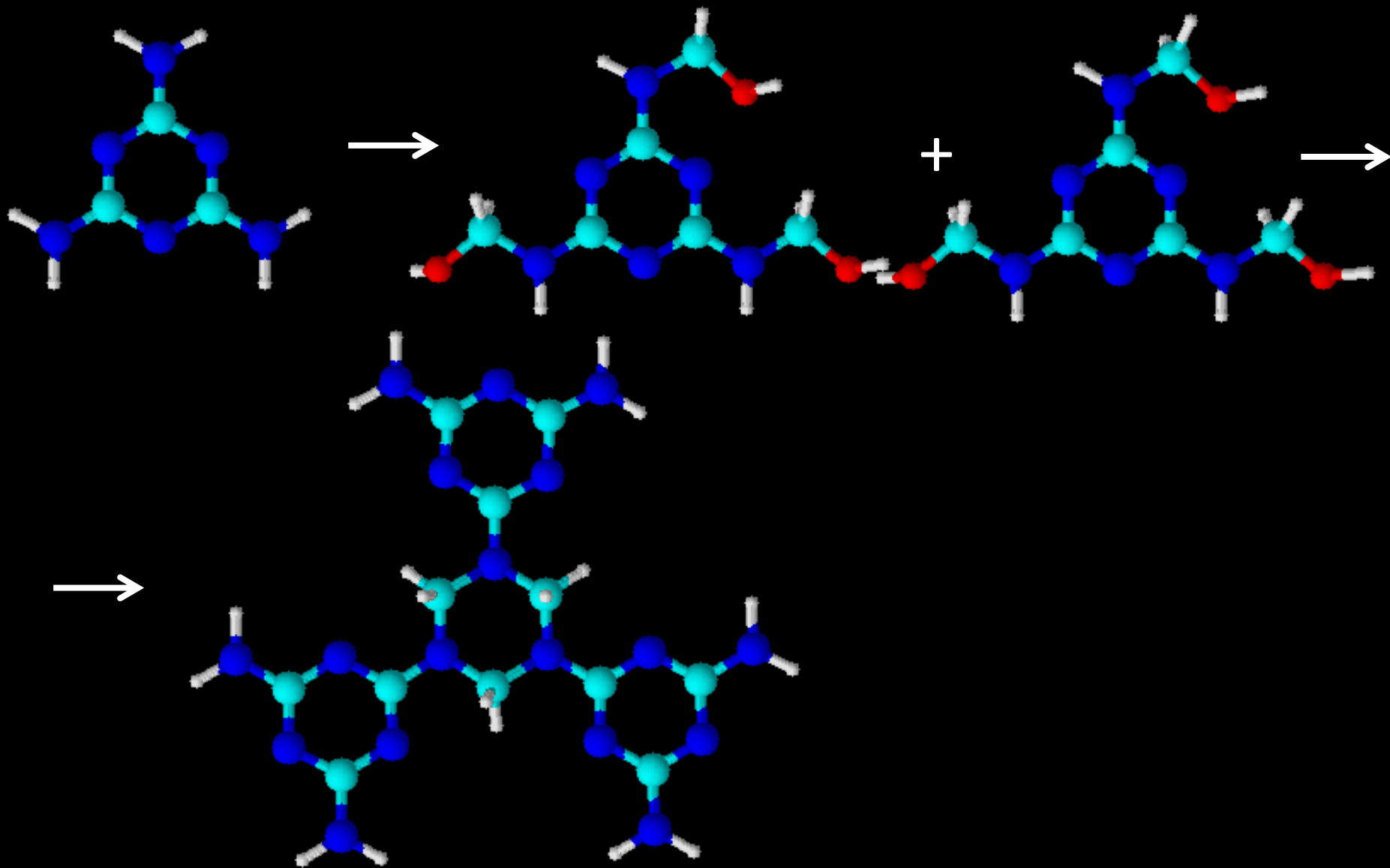


$\xrightarrow{150^{\circ}}$



6,6',6''-(1,3,5-triazinane-1,3,5-triyl)tris(1,3,5-triazine-2,4-diamine)

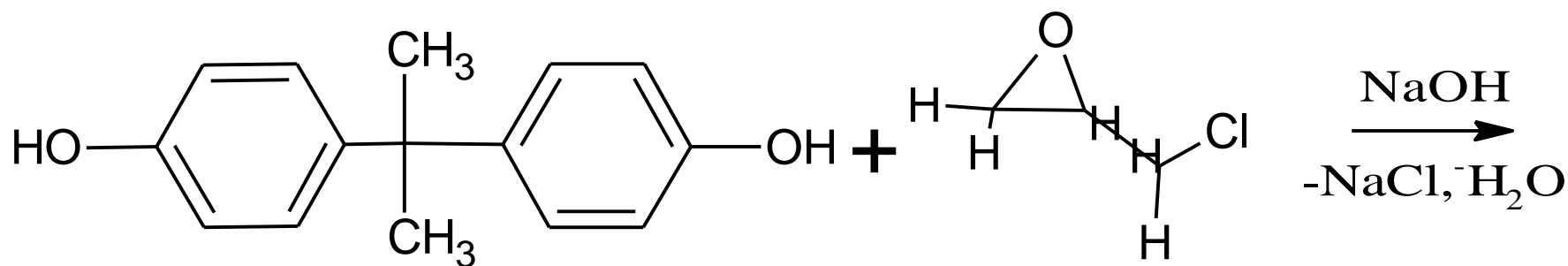
S&S Aminoplasty - Melaminoformaldehydové pryskyřice



Aminoplasty se používají zejména jako **lisovací hmoty**.

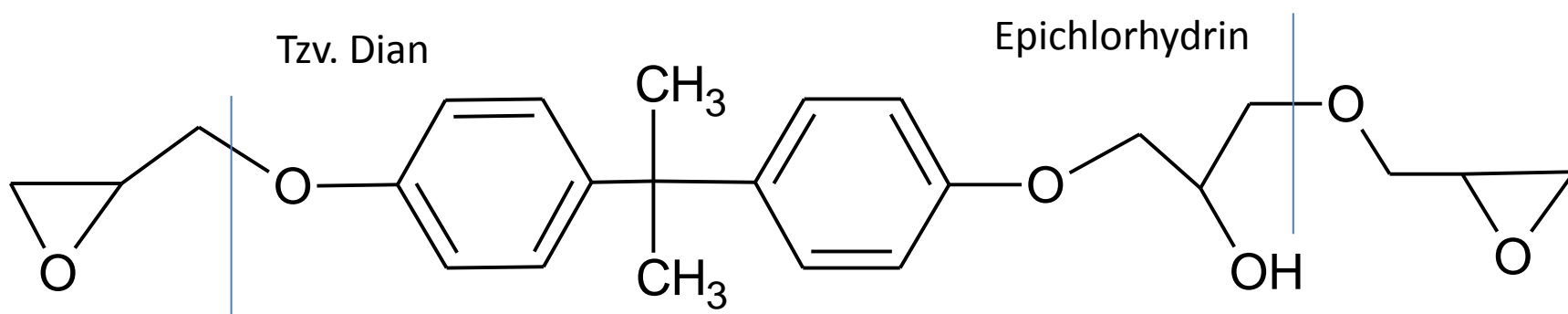
V porovnání s fenoplasty mají některé výhody – **dají se barvit** na pastelové odstíny a nepáchnou. Proto se z nich vyrábějí i předměty pro domácnost. Široké uplatnění našly v nábytkářském průmyslu jako obkladový materiál (**umakart**).

Epoxidové pryskyřice jsou **produkty alkalické kondenzace** bisfenolů s epichlorhydridem.



4,4'-propane-2,2-diyldiphenol

(2S)-2-(chloromethyl)oxirane

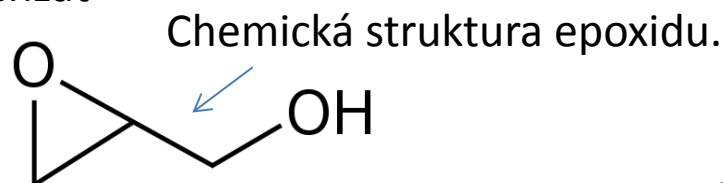


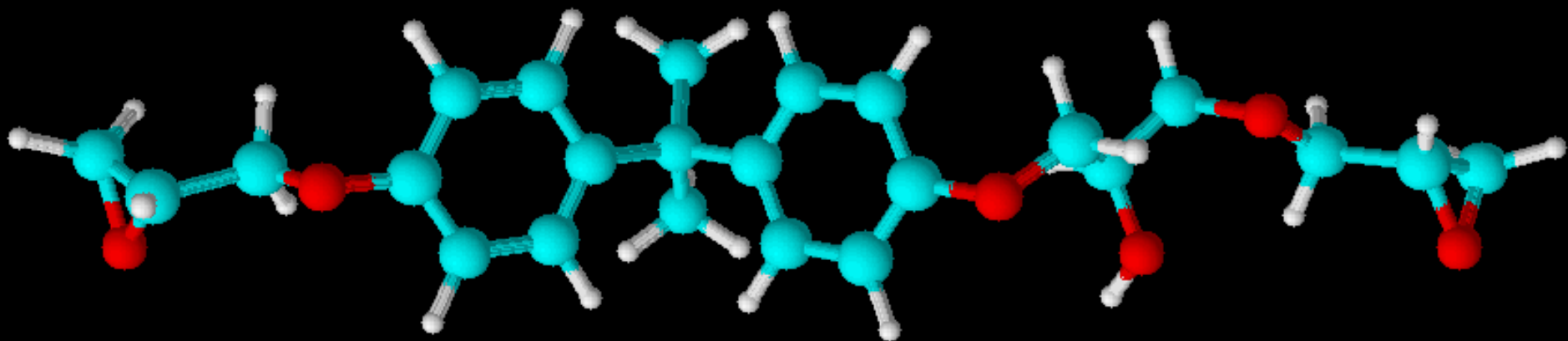
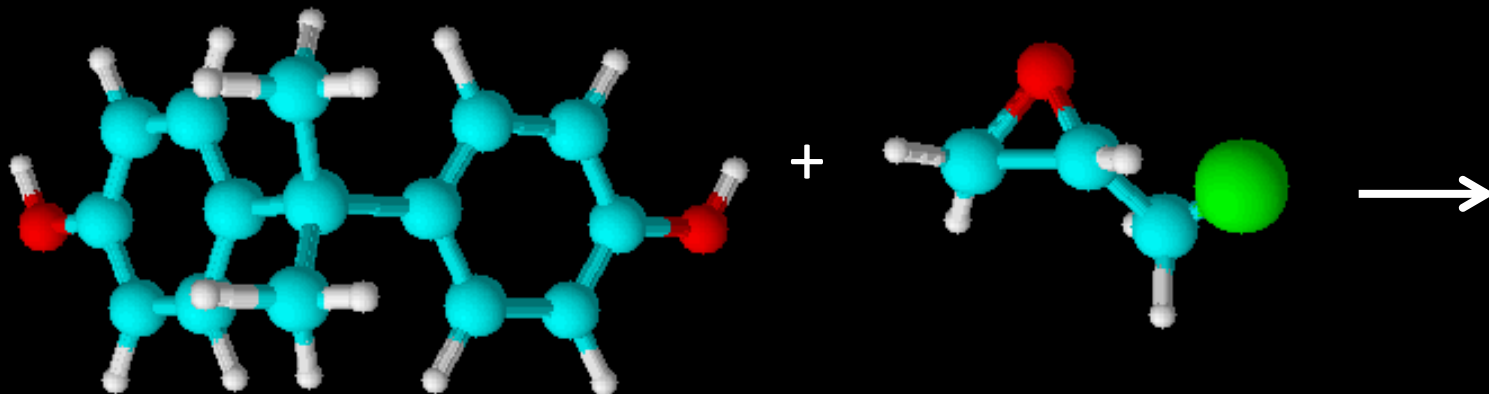
Tzv. Dian

Epichlorhydrin

Lineární polykondenzát

Epoxid je cyklický ether se třemi atomy v kruhu.

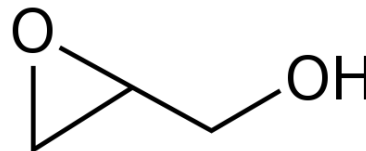




Relativní molekulovou hmotnost je možné v širokých mezích měnit volbou poměru výchozích látek (od kapalin přes rozpustné a tavitelné produkty až po tvrdé, křehké pryskyřice).

Při vytvrzování se využívá reaktivity epoxidových i hydroxylových skupin lineárního polykondenzátu a k zesílení se používají polyamidy nebo anhydridy polykarbonových kyselin.

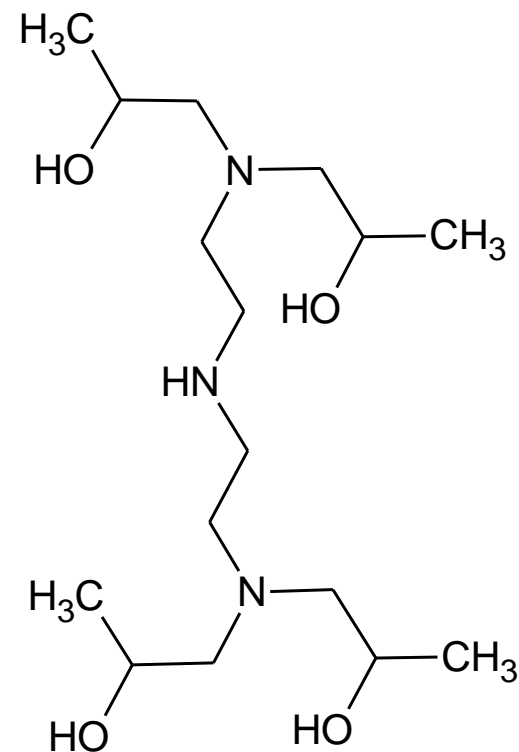
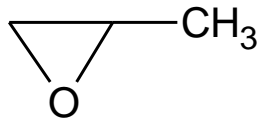
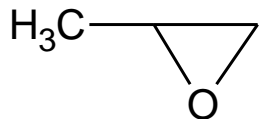
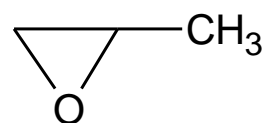
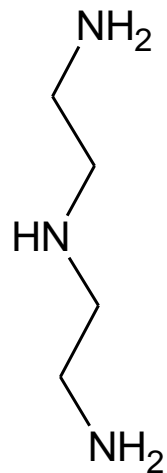
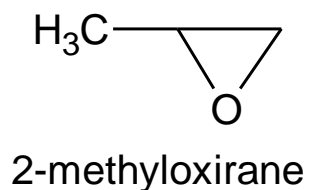
Epoxid je cyklický ether se třemi atomy v kruhu. Do tohoto kruhu lze přibližně vepsat rovnostranný trojúhelník, proto má molekula vysoké kruhové napětí. Toto napětí činí epoxidy reaktivnějšími, než jsou jiné ethery

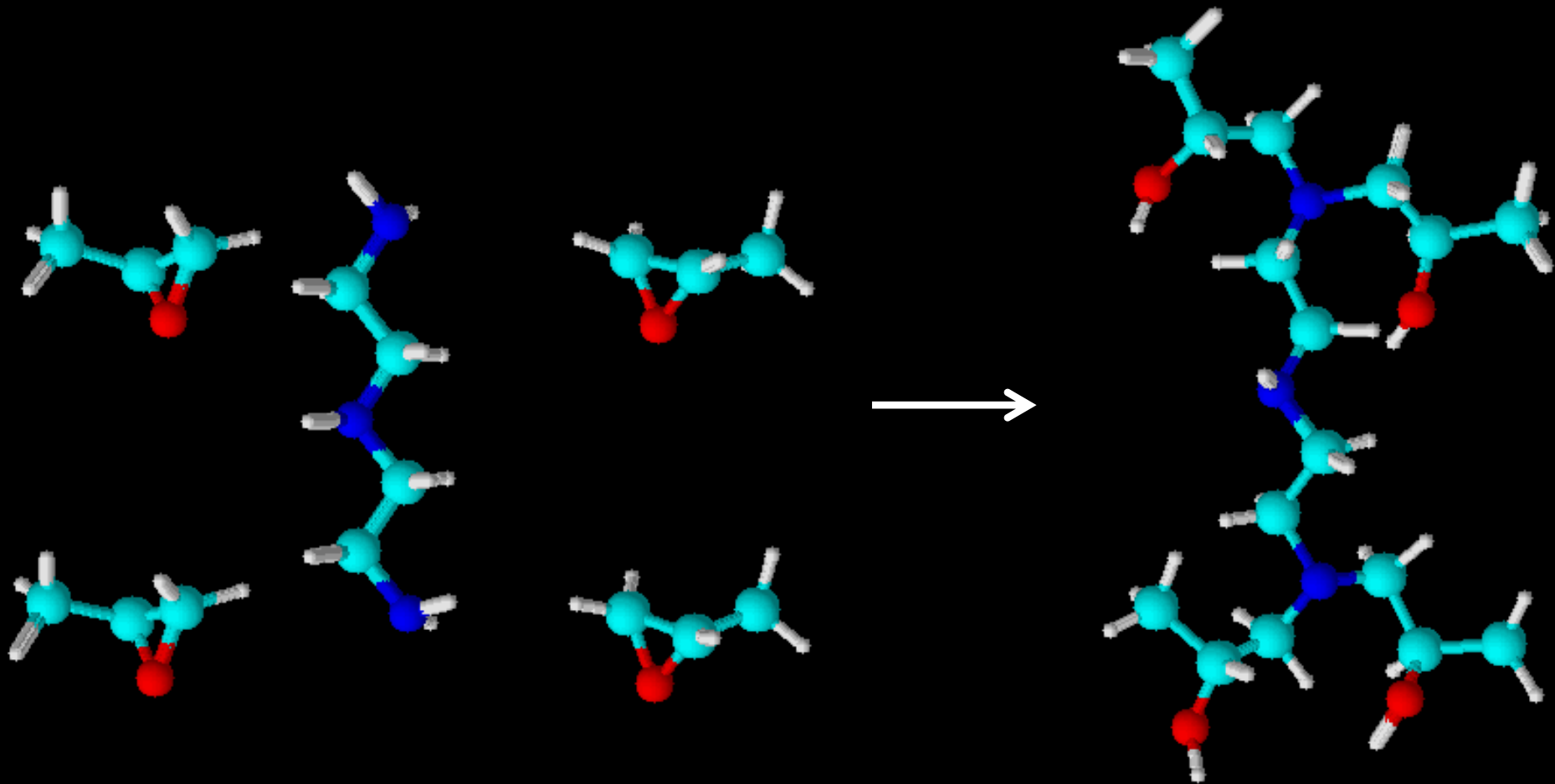


Anhydrid je chemická sloučenina odvozená od jiné sloučeniny tak, že z původní sloučeniny je odebrán libovolný počet molekul vody.

Vznik trojrozměrné molekuly

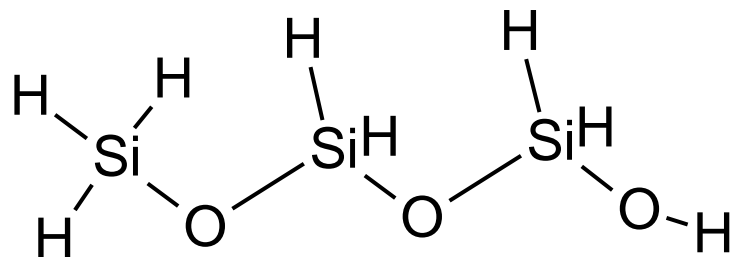
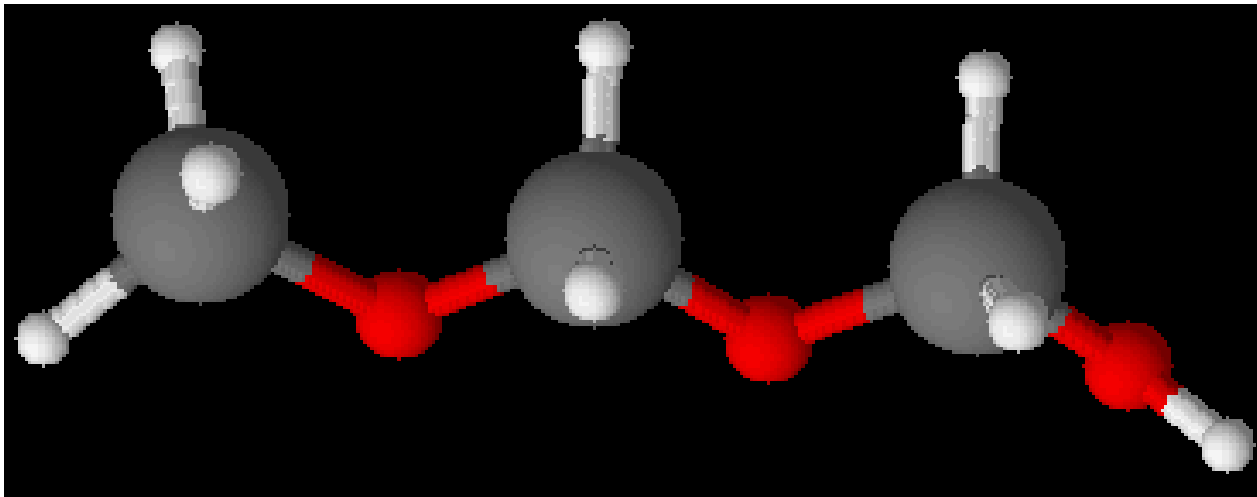
N-(2-aminoethyl)ethane-1,2-diamine





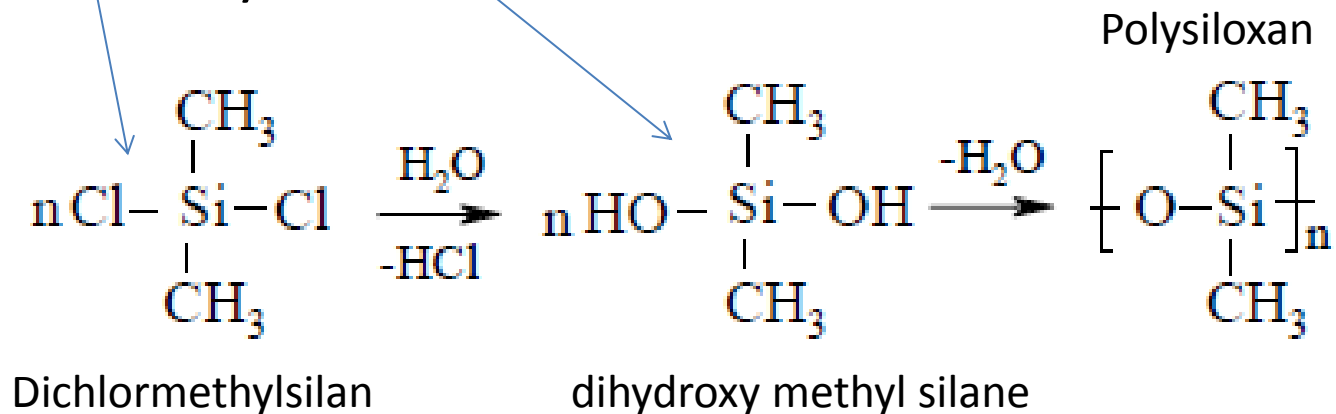
Značně rozšířenou skupinou polymerů jsou **polysiloxany**.

Molekulární řetězec u nich není tvořen atomy uhlíku, ale **střídavě propojenými atomy křemíku a kyslíku**.



Výchozími surovinami pro syntézu polysiloxanů jsou **alkyl nebo acyl-chlorsilany**.

Jejich hydrolyzou vznikají velmi reaktivní, neizolovatelné **hydroxysilany, silanoly, které** kondenzují za odštěpení vody. V závislosti na chemické struktuře výchozích silanů mohou jejich hydrolyzou vznikat mono- až tří-funkční silanoly. V případě dvoj-funkčních monomerů vznikají polykondenzací lineární makromolekuly.



Prokopová: (8.2-74)

Alkyl (alkanyl) je uhlovodíkový zbytek, jednovazebný radikál obsahující jen uhlíkové a vodíkové atomy uspořádané do řetězce.

Vysokomolekulární polysiloxany, které se získávají polymerizací cyklických oligomerů, mají kaučukovité vlastnosti. Jejich **sítováním – vulkanizací – vzniká silikonová pryž.**

Polysiloxany se vyznačují **výbornou tepelnou odolností a odolností vůči chemikáliím**, výbornými **elektroizolačními vlastnostmi**, velmi nízkým povrchovým napětím a **fyziologickou nezávadností.**

Silikonové oleje se používají jako teplonosná média, hydraulické kapaliny, separační prostředky nebo odpěňovací prostředky.

Známé je využití silikonových tmelů a silikonových impregnačních laků.

Silikonové kaučuky se používají pro **elastická těsnění**, na výrobu **forem na odlitky z epoxidů** a nenasycených polyesterových pryskyřic, pro přípravu implantátů používaných v humánní medicíně a dále pro řadu náročných aplikací vyžadujících tepelnou odolnost od -60 do 200 °C.

Domácí úlohy:

1. Popište obecně dva stupně průběhu polykondenzace pryskyřic.
2. Popište reakci vedoucí ke vzniku nenasycené polyesterové pryskyřice.
3. Popište reakci vedoucí ke vzniku glyptalové pryskyřice.
4. Popište reakci vedoucí ke vzniku resitu fenolformaldehydové pryskyřice (Bakelitu).
5. Popište reakci vedoucí ke vzniku Novolaku.
6. Popište reakci vedoucí ke vzniku epoxidové pryskyřice.
7. Popište reakci vedoucí ke vzniku polysiloxynu.

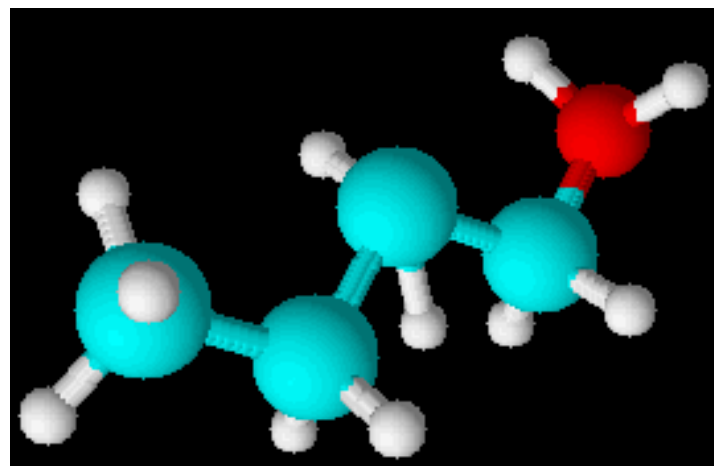
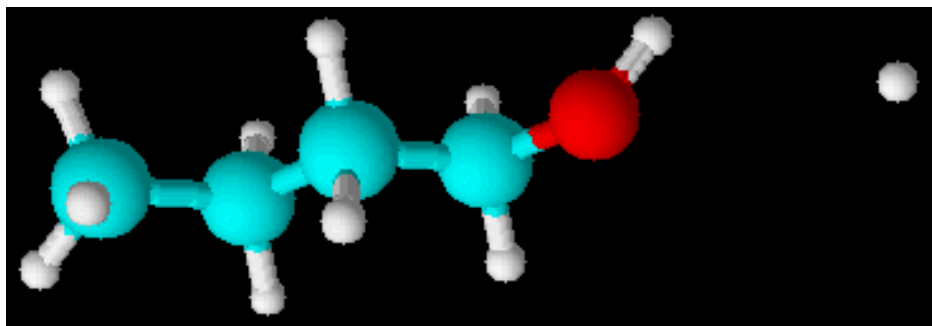
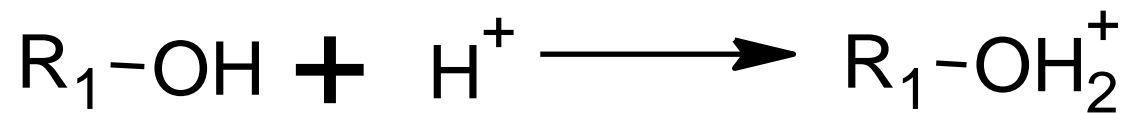
Vyřazené slajdy

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

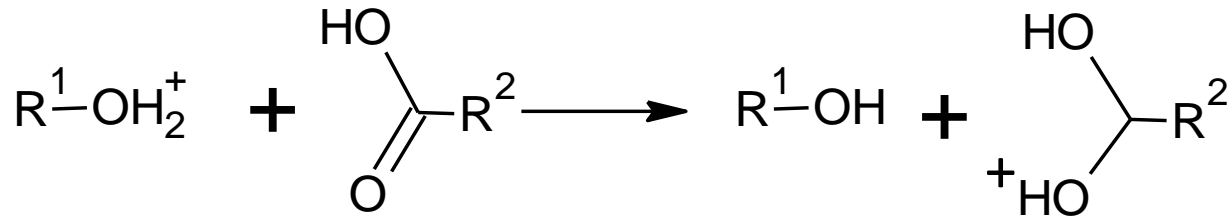
Mechanismus reakce lze rozepsat do 7 kroků:

1. protonizace hydroxylové skupiny alkoholu $R-OH_2^+$
2. reakce protonizovaného alkoholu s karboxylovou kyselinou, kdy proton přechází na kyslík karbonylové skupiny, struktura $R-COH=O^+-H$ je mezomerní, tudíž může dojít do stavu $R-C(OH)_2^+$
3. vzniklá sloučenina reaguje s volným elektronovým párem alkoholu za vzniku $R-C(OH)_2-OH^+-OH$
4. tato sloučenina se reakcí s další molekulou alkoholu zbaví protonu
5. protonizací jedné hydroxylové skupiny vzniká $-OH_2^+$, která
6. odstupuje jako molekula vody
7. vzniká ester kyseliny

1. Protonizace hydroxylové skupiny alkoholu $R-OH_2^+$



2. Reakce protonizovaného alkoholu s karboxylovou kyselinou, kdy proton přechází na kyslík karbonylové skupiny, struktura $R-COH=O^+-H$ je mezomerní, tudíž může dojít do stavu $R-C(OH)_2^+$.



3. vzniklá sloučenina reaguje s volným elektronovým párem alkoholu za vzniku $R-C(OH)_2-OH^+-OH$.

Přehled funkčních vzorců:

http://en.wikipedia.org/wiki/Functional_group

Mechanismus reakce - Fisherova esterifikace:

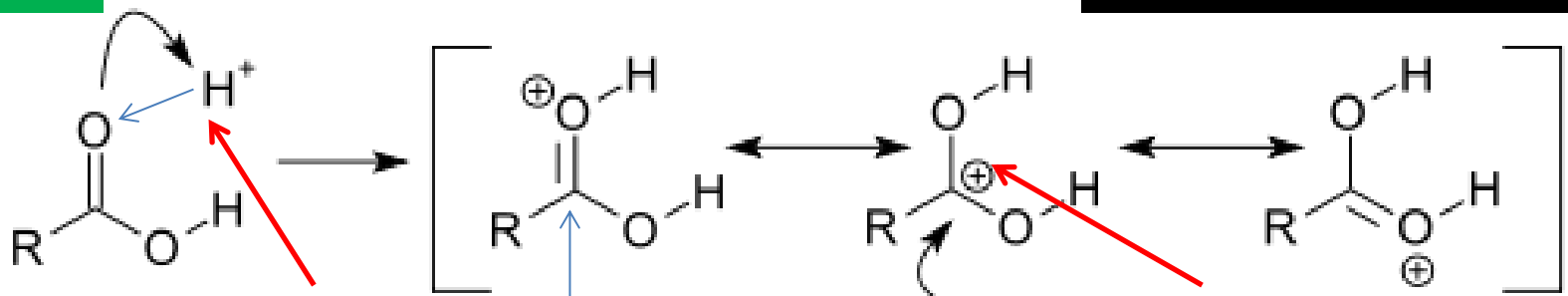
1. **Přenos protonu** z kyselého katalyzátoru na karbonylový kyslík zvýší elektronegativitu karbonylového uhlíku.
2. Karbonylový uhlí potom napadne **nukleofilní atom kyslíku** alkoholu.
3. **Přenos protonu** z oxoniového iontu na druhou molekulu alkoholu vytvoří aktivovaný komplex.
4. **Protonizace** jedné z hydroxylových skupin aktivovaného komplexu vytvoří nový oxoniový iont.
5. **Odštěpení vody** z tohoto oxoniového iontu a následná deprotonizace dává ester.

Mechanismus reakce - Fisherova esterifikace:

Hermann Emil Fischer (1852 - 1919) německý chemik. V roce 1902 získal Nobelovu cenu za chemii. **Objevil esterifikační reakci**. Zavedl Fischerovu projekci, tj. symbolický způsob zakreslování asymetrických atomů uhlíku.

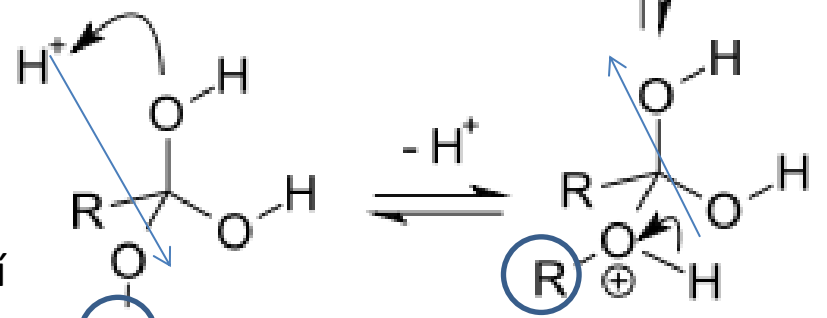


http://en.wikipedia.org/wiki/Hermann_Emil_Fischer



1. Přenos protonu z kyselého katalyzátoru na **karbonylový kyslík** zvýší elektronegativitu karbonylového uhlíku.

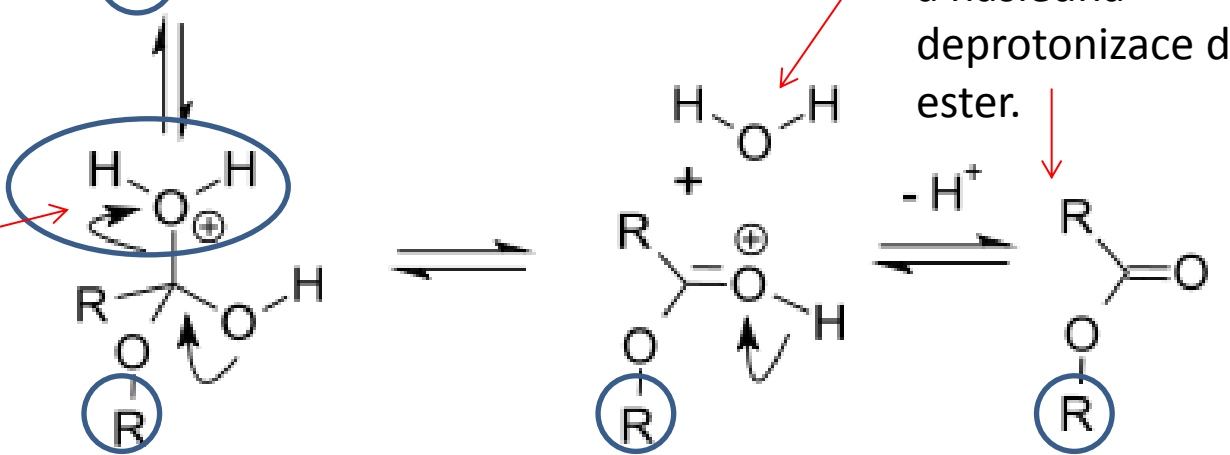
2. **Karbonylový uhlík** napadne nukleofilní atom kyslíku alkoholu



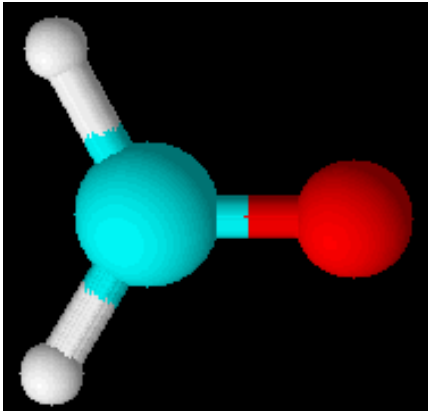
3. Přenos protonu z **oxoniového iontu** na molekulu alkoholu vytvoří aktivovaný komplex

http://en.wikipedia.org/wiki/Fischer%E2%80%93Speier_esterification

4. **Protonizace** jedné z hydroxylových skupin aktivovaného komplexu vytvoří nový oxoniový iont.



5. Odštěpení vody z tohoto oxoniového iontu a následná deprotonizace dává ester.

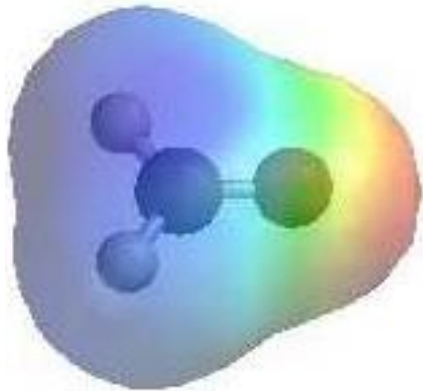


Zásluhou větší elektronegativity na kyslíku v oxo skupině formaldehydu se k němu přesouvá elektronová hustota (částečný náboj delta minus).

Elektrostatický potenciál pro formaldehyd (formaldehyd)

Červená – vysoká hustota elektronů

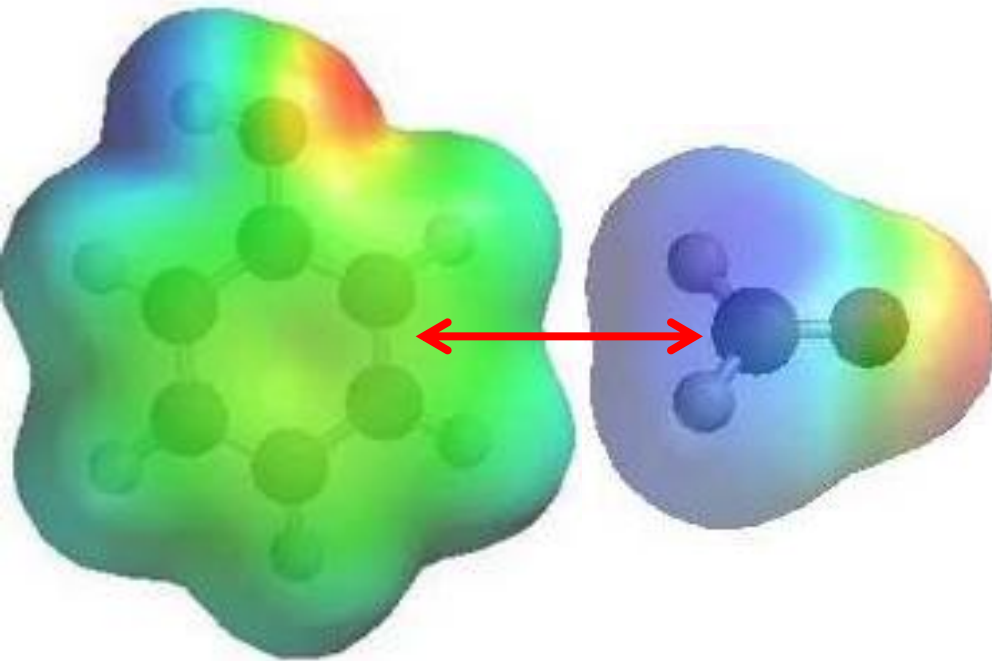
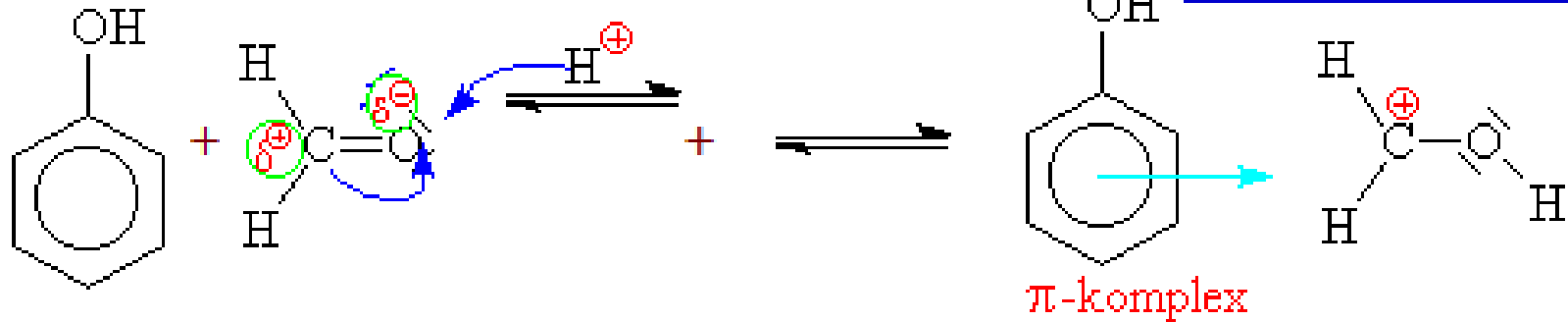
Modrá nízká hustota elektronů



Atom O na C = O je oblastí s vysokou elektronovou hustotou (červená) díky volným elektronovým párům.

Nízká hustota elektronů (modrá) je na atomu C C = O skupiny.

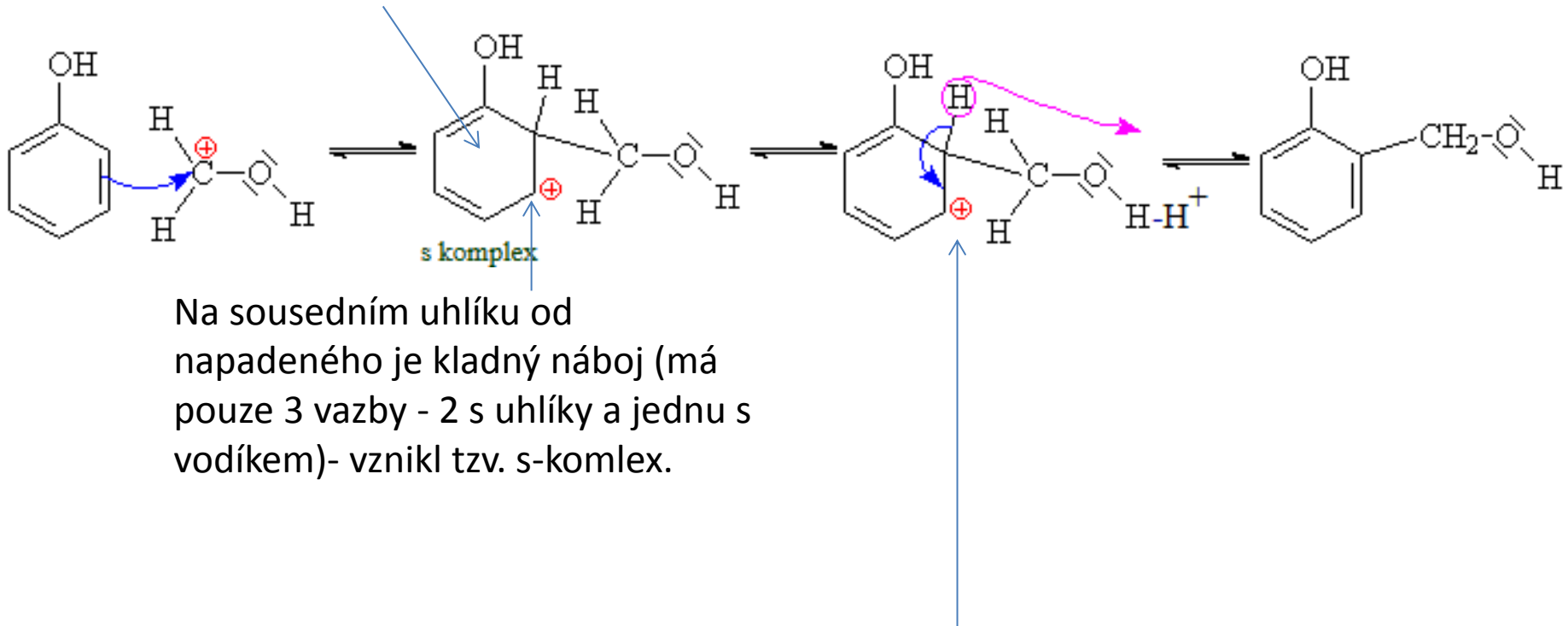
<http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/carey/student/olc/ch17aldehydeskeytones.html>



Přenos náboje navíc podporuje vodíkový kation jako elektrofilní činidlo a na kyslík se napojuje. Kladný náboj vzniká na uhlíku. Vzniká [kARBOKATION](#), který je elektrofilním činidlem. [KARBOKATION](#) se napojuje na aromatický systém přes tzv. π -komplex. [FENOL](#) působí [+M efektem](#), tudíž má vyšší celkovou elektronovou hustotu a to v polohách 2,4 a 6. V tomto příkladě elektrofilní činidlo jde do polohy 2.

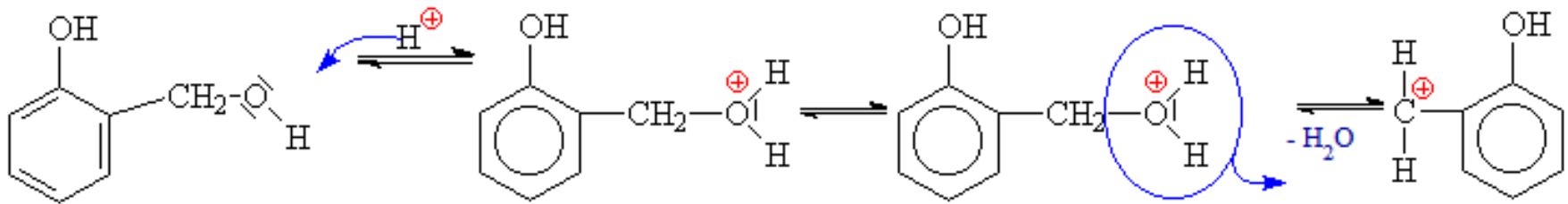
Zjednodušeně a názorněji (i když poněkud nepřesně) se dá říci, že v poloze 2 se na jednu z dvojných vazeb (konjugovaného 6-ti elektronového systému) se napojuje elektrofilní činidlo.

Aromatické jádro
přestalo existovat.

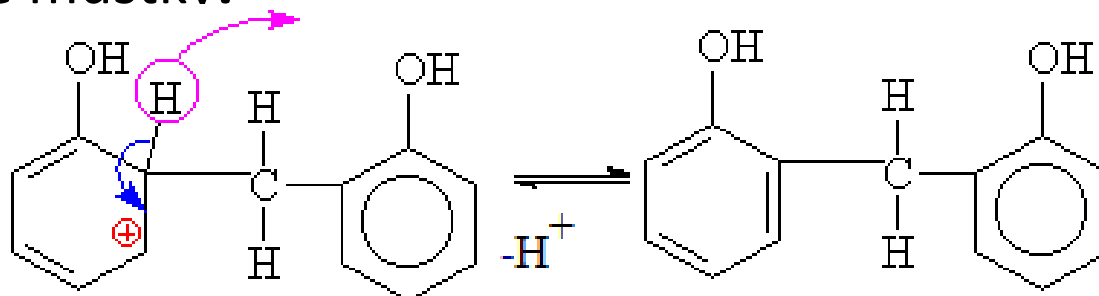


Je velká snaha obnovit stabilní aromatické jádro. Při obnování stabilního aromatického jádra se odpojuje vodíkový kation a jím uvolněná vazba se zapojuje do jádra a tak opět vzniká stabilní aromatický 6 elektronový kruh. Vznikl [2-methylolfenol \(2-hydroxyfenylmethanol\)](#).

V kyselém prostředí se na 2-methylolfenol napojuje vodíkový kation a tak opět vzniká karbokation jako elektrofilní činidlo. Karbokation odštěpuje vodu a vzniká nový karbokation jako elektrofilní činidlo.



Je velká snaha obnovit stabilní aromatické jádro. Při obnování stabilního aromatického jádra se odpojuje vodíkový kation a jím uvolněná vazba se zapojuje do jádra a tak opětně vzniká stabilní aromatický 6-ti elektronový kruh. Dva fenoly se napojily přes methylenové můstky.



<http://canov.jergym.cz/polymery/polykond/novolak.html>

Děj se opakuje jako na [začátku reakce](#), s již proslouženým řetězcem.

