

# 10

## Πολυμερή: Σύνθεση του Nylon® 6,10

**Στόχος της άσκησης:** Η κατανόηση της δομής των πολυμερών. Η εξοικείωση με την βασική ιδέα του πολυμερισμού συμπύκνωσης. Ο χειρισμός των αντιδραστηρίων στον πολυμερισμό συμπύκνωσης. Η εξοικείωση με την ευκολία στη σύνθεση ενός εξαιρετικά συνηθισμένου μοντέρνου υλικού όπως το νάιλον.

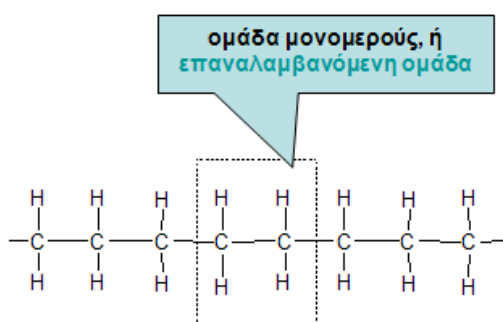
### 1. Γενικά

Ως πολυμερή γενικώς νοούνται τα μακρομόρια που συντίθενται είτε σε εργαστηριακή είτε σε βιομηχανική κλίμακα. Από ιστορικής πλευράς, η πρώτη εργαστηριακή σύνθεση πολυμερούς ήταν απλά η τροποποίηση ενός πολυσακχαρίτη, της κυτταρίνης. Παρασκευάστηκε η νιτρική και η οξική κυτταρίνη που χρησιμοποιήθηκαν ευρέως στα φωτογραφικά και κινηματογραφικά φιλμ. Από τις πρώτες συνθέσεις πολυμερών από μικρά μόρια (τα μονομερή) ήταν εκείνη του βακελίτη στις αρχές του εικοστού αιώνα. Έκτοτε η σύνθεση νέων πολυμερών αυξήθηκε κατακόρυφα, και τροφοδότησε τη βιομηχανία των υλικών και την καθημερινότητα των νοικοκυριών όλου του πλανήτη με πλαστικές ύλες, συνθετικές ρητίνες, ελαστικά, κλπ.

Η χημική διαδικασία με την οποία συντίθεται τα πολυμερή σε εργαστηριακή ή βιομηχανική κλίμακα ονομάζεται **πολυμερισμός**, και αποτελεί την συνένωση πολλών μονάδων από ένα ή περισσότερα είδη μονομερών μορίων μέσω του σχηματισμού ομοιοπολικών δεσμών σε μια ενιαία μακρομοριακή αλυσίδα, της οποίας το μοριακό βάρος μπορεί να φθάσει τις εκατοντάδες χιλιάδες ή και εκατομμύρια.

Υπάρχουν πολλά είδη αντιδράσεων πολυμερισμού. Σαν πιο σημαντικά αναφέρονται:

- ο *αλυσιδωτός* πολυμερισμός ή πολυμερισμός *προσθήκης* (συνηθέστερο παράδειγμα είναι ο πολυμερισμός του αιθυλενίου με αποτέλεσμα το σχηματισμό του πολυαιθυλενίου)

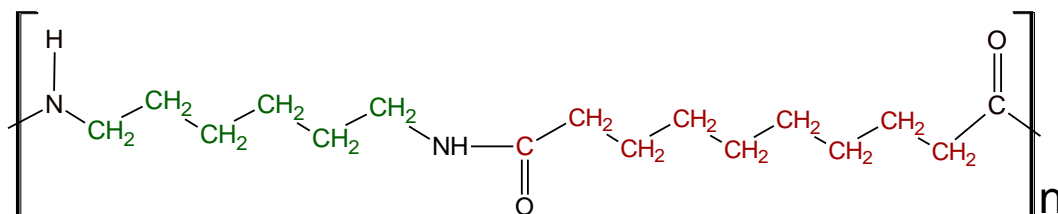


Στο **πολυαιθυλένιο**, υπάρχει ένα είδος μονομερούς, το αιθυλένιο. Μέσω του πολυμερισμού προσθήκης πολλά μόρια αιθυλενίου συνδέονται σχηματίζοντας μια μακρομοριακή αλυσίδα. Με αντίστοιχη διαδικασία σχηματίζεται το **πολυπροπυλένιο**, το **πολυακρυλικό οξύ** οι **ακρυλικές** και οι **βινυλικές ρητίνες**.

- ο πολυμερισμός *βημα-προς-βήμα*, ή πολυμερισμός *συμπύκνωσης* (συνήθη παραδείγματα αποτελούν η σύνθεση του **βακελίτη** και του **νάιλον**). Αυτό το είδος πολυμερισμού είναι εξαιρετικά αποδοτικό και συνήθως εύκολο να αναπαραχθεί σε εργαστηριακή κλίμακα.

## 2. Το Nylon®

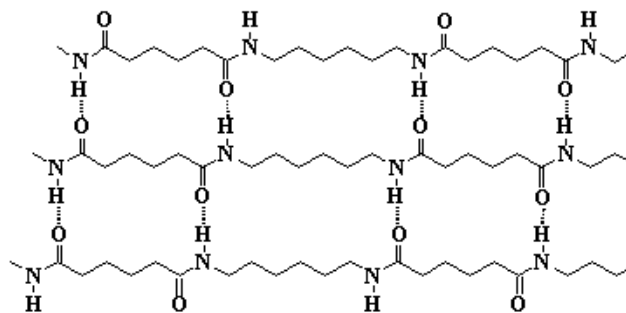
Το Nylon® είναι ένα από τα σημαντικότερα συνθετικά πολυμερή με τη παρασκευή του οποίου θα διαπιστωθούν στο εργαστήριο οι βασικές αρχές μιας σημαντικής συνθετικής χημικής διαδικασίας που καλείται **πολυμερισμός συμπύκνωσης**, καθώς και η μορφολογία του συνθετικού αυτού υλικού που χρησιμοποιήθηκε με επιτυχία αρχικά, ως το υλικό που αντικατέστησε το πανάκριβο μετάξι στα αλεξίπτωτα του Β΄ Παγκοσμίου Πολέμου .



6 άνθρακες

10 άνθρακες

Το νάιλον παρασκευάστηκε για πρώτη φορά το 1935 από τον Carothers στην εταιρεία Du Pont στις ΗΠΑ. Ο στόχος των ερευνητών να αντικαταστήσει το σημαντικά ακριβότερο μετάξι στηρίχθηκε στο είδος των αμιδικών δεσμών  $-CO-NH-$  που θα συνέδεαν τα δυο διαφορετικά μονομερή μεταξύ τους. Αυτοί έχουν εμφανή ομοιότητα με τους πεπτιδικούς δεσμούς σε ένα πρωτεϊνικό υλικό όπως είναι το μετάξι. Ο σχηματισμός **πολυαμιδικών ινών** με μεγάλη ελαστικότητα διευκόλυε την εφαρμογή του νάιλον και στα γυναικεία καλσόν, άλλο ρουχισμό, οδοντόβουρτσες, κλπ.



Το νάιλον παρουσιάζει **κρυσταλλικότητα** λόγω της παρουσίας των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των ατόμων που συμμετέχουν στον αμιδικό δεσμό γειτονικών αλυσίδων. Η έλκυση σε ίνες διευκολύνει σημαντικά την «ολίσθηση» των δεσμών υδρογόνου σε γεωμετρικά καθορισμένες θέσεις (όπως στο σχήμα) με αποτέλεσμα να αποκτά το υλικό υψηλή **κρυσταλλικότητα**.

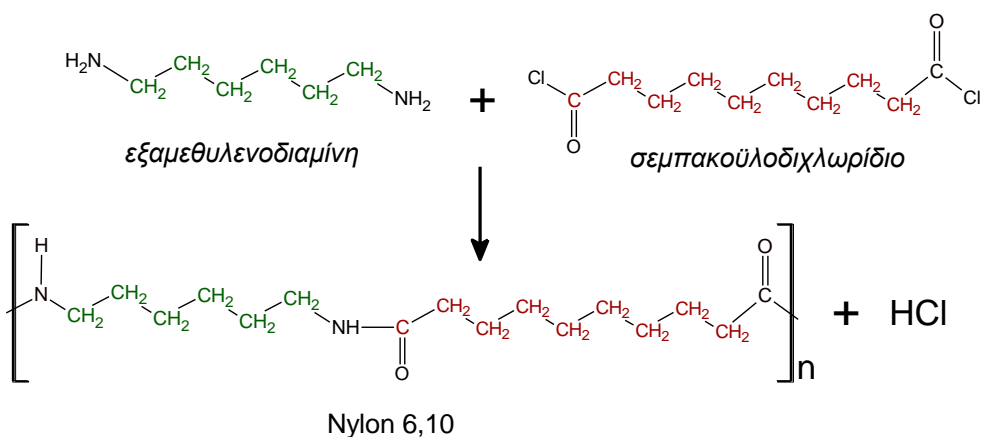
Για τη σύνθεσή του απαιτούνται δυο **δι-δραστικά μονομερή** (δηλ. μικρά μόρια που το κάθε ένα έχει δυο όμοιες δραστικές ομάδες): το πρώτο είναι μια **διαμίνη** και το δεύτερο ένα **δικαρβοξυλικό οξύ**. Όταν τα δυο μόρια έρχονται σε επαφή, κάθε αμινομάδα της διαμίνης αντιδρά με μια καρβοξυλική του άλλου μορίου σχηματίζοντας **αμιδικούς δεσμούς**<sup>1</sup>. Η παρουσία των δυο χαρακτηριστικών ομάδων (αμινομάδας και καρβοξυλομάδας) και στα δυο μονομερή επιτρέπει να αντιδρούν μεταξύ τους σε αναλογία 1:1. Το πολυμερές που παρασκευάζεται με αυτό τον τρόπο είναι το **1:1 πολυμερές συμπύκνωσης** που χαρακτηρίζεται από την παρουσία πολλών αμιδικών δεσμών. Η αντίδραση που θα χρησιμοποιήσουμε είναι ένας **πολυμερισμός βήμα προς**

<sup>1</sup> Οι αμιδικοί δεσμοί είναι ταυτόσημοι με τους πεπτιδικούς δεσμούς που απαντώνται στις πρωτεΐνες.

*βήμα* (step-growth polymerization) δηλαδή, όπου η αλυσίδα αυξάνεται σε κάθε βήμα). Το νάιλον μπορεί να μορφοποιηθεί ως ίνα, και λέμε ότι ανήκει στην κατηγορία των **πολυαμιδικών** συνθετικών ινών.

Σε μια παραλλαγή της μεθόδου, το υδροξύλιο στην καρβοξυλική ομάδα αντικαθίσταται από το πιο δραστικό χλώριο, δηλαδή, αντί για καρβοξυλικό οξύ χρησιμοποιούμε ένα *ακυλο-χλωρίδιο*. Στο εργαστήριο θα παρασκευαστεί το nylon 6,10 από μια διαμίνη με 6 άνθρακες (την **εξαμεθυλενοδιαμίνη**) και το διχλωροπαράγωγο δικαρβοξυλικού οξέος με 10 άνθρακες (το **σεμπακούλο-διχλωρίδιο**, που προέρχεται από το σεμπακικό οξύ, ή C<sub>10</sub>-δικαρβοξυλικό οξύ).

Η αντίδραση της παρασκευής του nylon 6,10 είναι η παρακάτω:



Το HCl που παράγεται με μορφή αερίου μπορεί να δεσμευθεί με την παρουσία μικρής ποσότητας καυστικού νατρίου στο διάλυμα.

### 3. Πειραματικό μέρος

#### 3.1 Απαιτούμενα υλικά/σκεύη και αντιδραστήρια:

**Χημικά:** εξαμεθυλενοδιαμίνη (0.49 g, MB=116.2), σεμπακούλοδιχλωρίδιο (1g, MB=239.1), εξάνιο (25 ml), στερεό NaOH (ή διάλυμα NaOH 5%).

**Σκέυη:** 2 ποτήρια ζέσεως των 100 ml, μεταλλική λαβίδα, γυάλινη ράβδος, ύαλος ωρολογίου, απορροφητικό χαρτί (κομμένο σε 2 κυκλικά τεμάχια στο μέγεθος της υάλου ωρολογίου), ζυγός.

#### 3.2 Πειραματική διαδικασία

*Προσοχή:* Για να είναι επιτυχής η σύνθεση του υλικού, πρέπει να είναι επακριβώς ζυγισμένες οι ποσότητες των αντιδρώντων, ώστε να επιτύχουμε στοιχειομετρικές αναλογίες (δηλ. αναλογία mol 1:1).

**Διάλυμα Α:** Σε ένα ποτήρι ζέσεως των 100 ml που περιέχει 25 ml εξανίου (στον απαγωγό) προστίθεται 1.00 g σεμπακούλο-διχλωρίδιου.

**Διάλυμα Β:** Σε ένα δεύτερο ποτήρι (κατά προτίμηση, να έχει ψηλά τοιχώματα) που περιέχει 25 ml νερού προστίθενται επίσης 0.49 g εξαμεθυλενοδιαμίνης και 0.6 g NaOH (εναλλακτικά προστίθενται 0.49 g εξαμεθυλενοδιαμίνης σε 12,5 mL νερού και σε αυτό προστίθενται άλλα 12,5 mL διαλύματος καυστικού νατρίου 5%).

Τοποθετούμε το ποτήρι με το διάλυμα Β υπό γωνία και προσεκτικά, επιτρέπουμε στο διάλυμα Α να κυλίσει ομαλά στα τοιχώματα του πρώτου έτσι ώστε να σχηματιστεί ένα διφασικό σύστημα, και μέχρι να σχηματιστεί ευκρινώς ένα φιλμ του προϊόντος στην διεπιφάνεια των δυο φάσεων.

Με τη βοήθεια της μεταλλικής λαβίδας ανασηκώνεται το προϊόν υπό μορφή κλωστής (ή ίνας) έξω από το ποτήρι του και τυλίγεται γύρω από γυάλινη ράβδο σαν καρούλι.

Το προϊόν εκπλύνεται σχολαστικά με νερό, ξετυλίγεται και μεταφέρεται σε ύαλο ωρολογίου, όπου στεγνώνεται ανάμεσα σε δυο απορροφητικά χαρτιά.

**Υπολογισμός της απόδοσης** (το στάδιο αυτό εκτελείται μόνο αφού στεγνώσει πλήρως το παραλαμβανόμενο υλικό).

Την απόδοση της αντίδρασης την υπολογίζουμε διαιρώντας το βάρος του προϊόντος που παραλάβαμε στο εργαστήριο δια της θεωρητικά αναμενόμενης ποσότητας βάσει στοιχειομετρικών υπολογισμών.

Η % απόδοση υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\% \text{ απόδοση} = \frac{\text{βάρος προϊόντος που παραλήφθηκε}}{\text{βάρος θεωρητικά αναμενόμενης ποσότητας}} \times 100$$

Η θεωρητικά αναμενόμενη ποσότητα είναι ίση με το άθροισμα των μαζών των 2 αντιδραστηρίων μείον το συνολικό βάρος του υδροχλωρίου (HCl) σχηματίζεται ως αέριο. Συγκεκριμένα, σε κάθε μόριο σεμπακούλοδιχλωρίδιου υπάρχουν 2 άτομα χλωρίου και συνεπώς παράγονται 2 μόρια υδροχλωρίου. Κατά συνέπεια, για κάθε 1+1 mol των δύο αντιδραστηρίων (θα ζυγίζουν 116.2+239.1 g) θα παράγονται δύο mol υδροχλωρίου (μάζας 2x36.5 g). Άρα το θεωρητικώς αναμενόμενο προϊόν θα ζύγιζε 116.2+239.1 – (2x36.5)=282.3 g).

Για να υπολογίσουμε την απόδοση, θα πρέπει να έχει εκπλυθεί το προϊόν καλά, ώστε να απομακρυνθούν οι ποσότητες του NaCl, και των διαλυτών.

## 4. ΦΥΛΛΟ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Τίτλος άσκησης:

Όνοματεπώνυμο:

ημερομηνία

Αρ. μητρώου:

Εξάμηνο:

Σκοπός άσκησης:

Διαδικασία	Παρατήρηση/ αιτιολόγηση /υπολογισμός	Συμπέρασμα
1. παρασκευή διαλύματος Α		
2. παρασκευή διαλύματος Β		
3. ανάμιξη των δυο διαλυμάτων		
4. συλλογή του προϊόντος και παρατήρηση		

### 4. Ερωτήσεις:

1. Εξετάζοντας το χημικό τύπο του *νάιλον-6,10*, πως δικαιολογείτε ότι σχεδιαζόταν η χρήση του ως υποκατάστατο του μεταξιού;
2. Γράψτε την χημική αντίδραση για τη σύνθεση του *νάιλον-6,6*
3. Γιατί τα δυο αντιδραστήρια δεν αναμίχθηκαν απλά κατά την προσθήκη του ενός στο άλλο;
4. Τι μπορείτε να πείτε για το αέριο υδροχλώριο που φαίνεται ότι σχηματίζεται στην εξίσωση;