

POLIAMIDY I ICH SYNTEZA NA SPOLARYZOWANYCH GRANICACH FAZOWYCH TYPU CIECZ – CIECZ

POLYAMIDES AND THEIR SYNTHESIS AT THE
POLARIZED LIQUID – LIQUID INTERFACE

**Karolina Kowalewska*, Karolina Sipa, Sławomira
Skrzypek, Łukasz Póltorak**

*Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii,
Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej,
Electrochemistry@Soft Interfaces Team
e-mail: karolina.kowalewska@chemia.uni.lodz.pl

Abstract

Wprowadzenie

1. Polikondensacja na granicy faz typu ciecz – ciecz
2. Spolaryzowane granice cieczowe
3. Modyfikacja ITIES materiałami poliamidowymi

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Mgr Karolina Kowalewska – absolwentka studiów licencjackich (2016) i magisterskich (2018) na kierunku analityka chemiczna Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Obecnie studentka 4 roku studiów doktoranckich. Swoją pracę doktorską realizuje w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Wydziału Chemii UŁ w zespole Electrochemistry@Soft Interfaces pod kierunkiem dr. hab. Łukasza Półtoraka i dr. Karoliny Sipy. Tematyka jej badań obejmuje reakcje polikondensacji prowadzone na spolaryzowanych granicach fazowych typu ciecz – ciecz. Od 2021 roku jest kierownikiem projektu naukowego otrzymanego w ramach konkursu PRELUDIUM–19 Narodowego Centrum Nauki (NCN) w Polsce – tytuł projektu: „Elektrochemiczna modyfikacja spolaryzowanych granic cieczowych materiałami poliamidowymi”.



 <https://orcid.org/0000-0003-3558-9866>


Dr Karolina Sipa – ukończyła studia licencjackie (2010), magisterskie (2015) oraz studia doktoranckie (2019) na Wydziale Chemii UŁ. Od 2019 roku zatrudniona na stanowisku adiunkta na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego w Katedrze Chemii Nieorganicznej i Analitycznej. Badania naukowe są głównie skoncentrowane na opracowaniu nowych czujników elektrochemicznych oraz wytwarzaniu materiałów w procesach wspomaganych elektrochemicznie. Obecnie kierownik projektu naukowego Miniatura 5 „Elektrochemicznie wspomagane wytwarzanie wzorów w układach trójfazowych” oraz projektu „Platformy elektroanalityczne na bazie funkcjonalizowanych mezoporowatych warstw krzemionki w analizie suplementów diety pod kątem metali ciężkich” uzyskanego w konkursie organizowanym w ramach konkursu IDUB.



 <https://orcid.org/0000-0002-7347-2936>


Prof. dr hab. Sławomira Skrzypek – profesor od 2019 roku. Dziekan Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego od 2016 roku i Kierownik Katedry Chemii Nieorganicznej i Analitycznej od 2014 roku do chwili obecnej. Badania naukowe prof. Skrzypek koncentrują się wokół dziedziny elektroanalizy chemicznej m.in. badań voltamperometrycznych i oznaczania pestycydów i innych biologicznie aktywnych związków na elektrodach stałych czy modyfikacji powierzchni elektrod (cienkie warstwy tlenków metodą zol-żel, nanomateriały: nanorurki, grafen, różne rodzaje polimerów przewodzących: polianilina, PEDOT, nafion, elektrody z enzymami immobilizowanymi jako czujniki bioelektrochemiczne).



 <https://orcid.org/0000-0003-2037-5304>

Dr hab. Łukasz Półtorak – studia licencjackie (2007-2010) oraz magisterskie (2010 – 2012) ukończył na Uniwersytecie w Białymstoku. Tytuł doktora otrzymał w roku 2015 na Lorraine University we Francji. W 2015 – 2018 realizował staż podoktorski na Delft University of Technology w Holandii. Od 2019 pracuje na stanowisku adiunkta na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego gdzie w roku 2021 uzyskał stopień doktora habilitowanego. Badania naukowe dr. hab. Łukasza Półtoraka skupiają się na szeroko pojętej elektrochemii miękkich granic fazowych: spolaryzowane układy fazowe typu ciecz-ciecz, elektrochemia układów trójfazowych (elektroda stała – ciecz – ciecz), układy biomimetyczne bazujące na dwuwarstwach lipidowych, elektrochemicznie wspomagane osadzanie materiałów zachodzące w wyniku reakcji pośrednich oraz zastosowanie druku 3D dla elektrochemii. Głównym zastosowaniem opracowanej wiedzy są czujniki elektrochemiczne.



 <https://orcid.org/0000-0002-8799-8461>

ABSTRACT

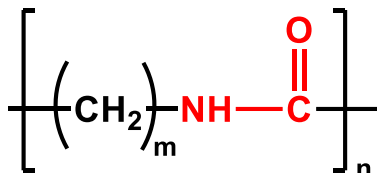
Polyamides have found a number of applications in the commercial sector. These materials belong to a large group of chemical compounds - polymers. The interest in these polymers is still growing as new materials can be formed through chemical functionalization or simply addition of different nanomaterials. Polyamides have many unique properties (e.g. chemical resistance, tensile and abrasion resistance, high thermal stability, non-flammability and high mechanical strength even after long periods of use), and compounds such as Nylon® or Kevlar® are leading components in the production of textiles, laboratory equipment, everyday objects or structural elements. Polyamides are used in automotive industry, aviation, and even as protective materials for the military. Several methods to synthesize polyamides exists to date. The most popular are reactions between carboxylic acid chlorides and amines, polycondensation of carboxylic acids with amines or polycondensation of amino acids. Especially spectacular is a reaction of pulling polyamide thread from the liquid-liquid interface known as the "nylon rope trick" experiment (<https://www.youtube.com/watch?v=S6asCwVG8zU>). Here, the reaction between 1,6-diaminohexane dissolved in the aqueous phase and adipoyl chloride being present in the immiscible with water organic phase is fast and spontaneous. In this work, we have proved that the synthesis of the polyamides at the liquid-liquid interface can be controlled using electrochemistry. In this respect, the electrochemically driven interfacial ion transfer or electrochemically modulated local pH changes are used to trigger the polycondensation within the locus defined by the liquid-liquid interface. The introduction to the electrified soft junction and its modification with polyamide is discussed in the concerned work.

Keywords: polyamides, polarized liquid – liquid interface, liquid – liquid interface, electrochemistry

Słowa kluczowe: poliamidy, spolaryzowane granice cieczowe, granica fazowa typu ciecz – ciecz, elektrochemia

WPROWADZENIE

Poliamidy znane są już od lat 30-tych ubiegłego wieku. Od samego początku budziły zainteresowanie wśród badaczy ze względu na ich różnorodność chemiczną, unikalne właściwości fizykochemiczne i niezliczone zastosowania komercyjne. Przemysłowe znaczenie poliamidów wpłynęło na opracowanie wielu metod ich syntezy, które stały się fundamentem do otrzymywania szerokiej gamy nowych materiałów. Pod względem chemicznym są to związki wielkocząsteczkowe zaliczane do klasy polimerów. W swoim łańcuchu głównym posiadają wiązanie amidowe (**Rysunek 1**).^[1] Poliamidy można podzielić ze względu na pochodzenie, na naturalne i sztuczne (syntetyczne). Poliamidy syntetyczne, dzielimy ze względu na rozmieszczenie i chemiczny charakter tworzących je monomerów. Zaliczamy do nich poliamidy łańcuchowe (alifatyczne), aromatyczne (aramidy) oraz takie, które powstają z połączenia monomeru aromatycznego i alifatycznego, czyli półaromatyczne (poliftalamidy).



Rysunek 1. Ogólny wzór strukturalny poliamidu
Figure 1. Structural formula of polyamide

Poliamidy alifatyczne posiadają własne nazewnictwo, które zależne jest od liczby substratów biorących udział w syntezie oraz od liczby atomów węgla monomerów tworzących pożądany produkt. Poliamidy utworzone z jednego monomeru określa jedna liczba, odpowiadająca liczbie atomów w monomerze np. PA12, gdzie PA jest skrótem odnoszącym się do poliamidu, a 12 odpowiada ilości atomów węgla w łańcuchu alifatycznym monomeru (np. kwas 12-aminododekanowy). Dwie liczby oznacza się poliamid, który powstaje podczas reakcji polikondensacji zachodzącej pomiędzy dwoma monomerami. W tym przypadku, pierwsza liczba odpowiada liczbie węgli (np. di)aminie, a druga liczba odpowiada liczbie atomów węgla w kwasie (np. dwu)karboksylowym lub jego pochodnych, przykładem może być poliamid-6.6 powstały w wyniku reakcji polikondensacji pomiędzy 1,6-diaminoheksanem oraz kwasem adypinowym.

Właściwości poliamidów zależą bezpośrednio od ich struktury. Istotnym aspektem jest stosunek ilości grup amidowych do metylenowych w łańcuchu głównym, związane częściowo z tworzeniem wiązań wodorowych pomiędzy grupami amidowymi. Materiały poliamidowe zbudowane z większej liczby grup amidowych niż metylenowych wykazują większą polarność, sztywność czy twardość. Natomiast poliamidy o dużym stosunku grup metylenowych do amidowych charakteryzują się niższą wytrzymałością termiczną

i mechaniczną, ale wyższą elastycznością. Jako grupa związków, poliamidy są wytrzymałe, odporne na ścieranie, rozciąganie, są również niepalne. Rozpuszczają się między innymi w stężonych kwasach np. solnym czy mrówkowym, stężonych roztworach zasad oraz w aminach i fenolach. Nie rozpuszczają się w wodzie oraz są odporne na działanie chlorowanych rozpuszczalników organicznych. Pod wpływem działania tlenu atmosferycznego, promieniowania UV oraz w podwyższonej temperaturze ulegają żółknięciu oraz degradacji, która może mieć zarówno charakter chemiczny jak i fizyczny. W przypadku degradacji chemicznej dochodzi do zerwania łańcucha poliamidowego m.in. w wyniku utleniania. Do czynników powodujących degradację fizyczną zaliczamy np. promieniowanie światło, ciepło, ultradźwięki czy siły mechaniczne działające w trakcie mielenia.^[2]

Popularnymi przedstawicielami poliamidów są:

- **Poliamid 6.6** – poliamid o nazwie komercyjnej Nylon® lub Nylon-6.6 wprowadzony i produkowany przez firmę Du Point. Ze względu na swoje wyjątkowe właściwości m. in. dużą wytrzymałość mechaniczną, odporność na zagniecenia, zdolność szybkiego schnięcia, podatność na farbowanie znalazł zastosowanie w przemyśle odzieżowym np. do wyrobu rajstop, skarpet, kostiumów kąpielowych, ale również do produkcji lin, żyłek wędkarskich czy strun do gitary.^[3]

- **Włókna aramidowe** – najbardziej znanym przedstawicielem tych włókien jest Kevlar, który ze względu na swoją gęstość (jest 5 razy lżejszy od stali) i wysoką wytrzymałość na rozciąganie znalazł zastosowanie jako komponent do produkcji kamizełek kuloodpornych, elementów ochronnych pojazdów, samolotów czy wahadłowców kosmicznych.

- **Poliftalamid (PPA)** – tworzywo sztuczne wytrzymałe na wysoką temperaturę wykorzystywane w sektorach, w których występują ekstremalne warunki pracy. Są one wysokotopliwe oraz stabilne termicznie dzięki czemu sprawdzają się w takich branżach jak motoryzacja, lotnictwo czy urządzenia medyczne.

Poliamidy otrzymuje się m. in. na drodze polimeryzacji kondensacyjnej inaczej zwanej jako polikondensacja. Jest to proces, w którym w wyniku reakcji substratów małowcząstkowych otrzymuje się wielkocząsteczkowe związki polimerów, a produktem ubocznym takiej reakcji jest prosty związek małowcząstkowy, którym może być np. HCl, H₂O itd. Reakcja ta zachodzi stopniowo, dzięki czemu produkt takiej reakcji jest stabilny i łatwy do rozdzielenia. Polimeryzację kondensacyjną można podzielić na heteropolikondensację i homopolikondensację. Ta pierwsza odnosi się do sytuacji kiedy w reakcji biorą udział cząsteczki dwóch różnych monomerów, a w przypadku drugiej kiedy monomery te są takie same (np. polikondensacja hydroksykwasów). Kolejny podział reakcji polikondensacji różnicuje je na równowagowe i nierównowagowe. Równowagowe prowadzi się zwykle w wysokiej temperaturze w fazie stopionej z zachowaniem stechiometrii substratów biorących udział w reakcji. W nierównowagowych reakcjach stosuje się monomery, które posiadają grupy funkcyjne o dużej reaktywności, a cały proces utrzymywany jest w niskiej temperaturze.

W przemyśle polikondensację przeprowadza się najczęściej w roztworze i stopie.

Do znanych i szeroko stosowanych metod syntezy materiałów poliamidowych zaliczamy:

- reakcję (np. di-)amin z (np. di-)chlorkami kwasów (di-)karboksylowych;
- reakcję polikondensacji aminokwasów;
- polimeryzację w wyniku otwarcia pierścienia laktamów;
- reakcję polikondensacji kwasów (np. di-)karboksylowych z (np. di-)aminami).

Jedno lub dwuetapowa reakcja polikondensacji kwasów dikarboksylowych z diaminami jest zarazem najczęściej stosowanym i najstarszym sposobem syntezy. Produktem tej reakcji jest poliamid, który wytrąca się z roztworu np. mieszaniny alkoholu etylowego i octanu etylu.^[4]

1. POLIKONDENSACJA NA GRANICY FAZ TYPU CIECZ – CIECZ

Polikondensacja na granicy faz typu ciecz-ciecz jest reakcją nieodwracalną, zachodzącą na styku dwóch niemieszających się ze sobą cieczy. Jedną z nich zazwyczaj jest woda, a drugą hydrofobowy rozpuszczalnik organiczny. W wyniku połączenia tych dwóch cieczy tworzy się cienka granica styku, na której następuje reakcja pomiędzy dwoma monomerami, które są w nich rozpuszczone. Przykładem wydajnej i szybkiej syntezy poliamidów na granicy faz typu ciecz-ciecz jest reakcja polikondensacji diamin z dichlorkami kwasów dikarboksylowych. W przypadku poliamidu-6.6 produktem tej reakcji jest ciągliwy film polimerowy, który można łatwo usunąć z cieczonej granicy fazowej w postaci długiej nici. Wytwarzanie polimeru kończy się w momencie wyczerpania jednego z użytych substratów. Produktem ubocznym powstającym w wyniku reakcji chlorku kwasu karboksylowego z grupą aminową jest kwas solny obniżający pH fazy wodnej.^[5] Wzrost stężenia jonów H^+ może przełożyć się na protonowanie grup aminowych i spowolnienie lub całkowite zahamowanie reakcji polikondensacji. Z tego powodu reakcję prowadzi się w środowisku silnie zasadowym.

Jak wykazano w literaturze, polikondensację międzyfazową Nylon[®]-u można kontrolować z wykorzystaniem technik elektrochemicznych. W tym celu wykorzystuje się spolaryzowane granice cieczone opisane w kolejnym podrozdziale. Synteza z kontrolą elektrochemiczną pozwala na otrzymywanie materiałów poliamidowych przy użyciu niższych stężeń reagentów.^[6]

2. SPOLARYZOWANE GRANICE CIECZOWE

W literaturze, spolaryzowane granice cieczone często spotyka się pod akronimem ITIES. Skrót ten pochodzi z języka angielskiego, a jego pełna nazwa to *Electrochemistry at the Interface between Two Immiscible Electrolyte Solutions*. Systemy bazujące na ITIES wpisuje się w dziedzinę elektrochemii zajmującą się badaniem międzyfazowego przenoszenia ładunku przez granicę fazową typu ciecz –

ciecz pod wpływem przyłożonej (rzadziej będącą własnością wewnętrzną układu) różnicy potencjałów.^[7] Pierwsze badania na spolaryzowanych granicach cieczowych były prowadzone w latach 70 – tych XX wieku przez Claude'a Gavach'a, a dziedzinę tę prężnie rozwijał prof. Koryta wraz ze swoim zespołem, co zaowocowało licznymi doniesieniami naukowymi w tej dziedzinie.^[8] Systemy bazujące na ITIES stały się alternatywą dla elektrod stałych stosowanych w elektrochemii, ponieważ zjawiska na nich zachodzące dla większości przypadków mają charakter czysto jonowy.

ITIES cechuje szereg unikalnych właściwości. Granice fazowe typu ciecz-ciecz są (i) wolne od defektów międzyfazowych, (ii) ulegają „samonaprawieniu” w wyniku zarysowania, (iii) mogą przyjmować kształt zastosowanego nośnika oraz (iv) mogą być badane wszystkimi dostępnymi technikami elektrochemicznymi. Eksperymenty elektrochemiczne realizowane przy użyciu ITIES mogą dostarczyć fizykochemicznych i analitycznych danych naukowych, które są trudne bądź nawet niemożliwe do uzyskania innymi metodami. Parametry, które można uzyskać na drodze prowadzonych procesów to:

- parametry kinetyczne i termodynamiczne reakcji międzyfazowego przenoszenia ładunku;
- współczynniki dyfuzji związków nieaktywnych na elektrodach stałych;
- współczynniki podziału i stałe podziału;
- mechanizmy reakcji przeniesienia ładunku wykreślone w postaci diagramów podziału fazowego.^[9]

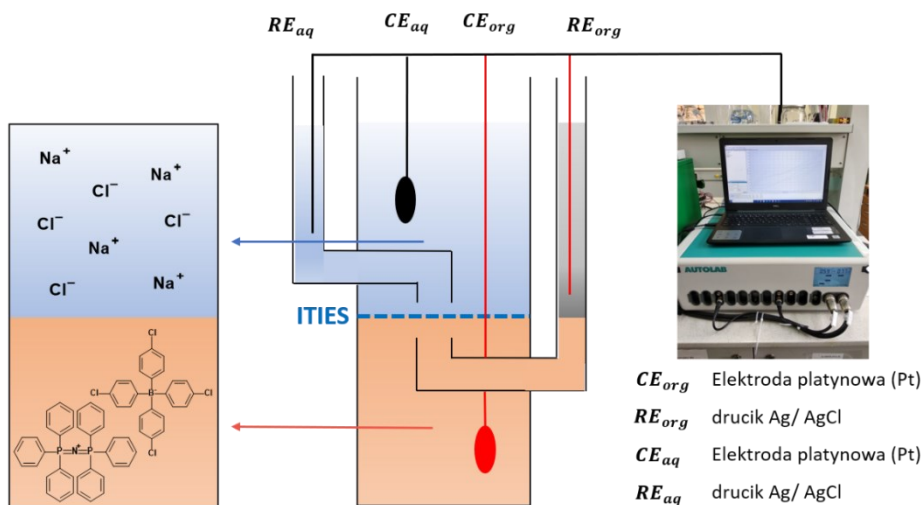
Podstawowe badania ITIES prowadzi się najczęściej w skali makroskopowej z wykorzystaniem klasycznego naczynka voltamperometrycznego wyposażonego w dwie kapilary Ługgina. Fazę organiczną zazwyczaj stanowi wysoce hydrofobowa sól rozpuszczona np. w 1,2 – dichloroetanie bądź nitrobenzenie np. (z ang. bis(triphenylphosphoranylidene)ammonium tetrakis(4-chlorophenyl)borate (BTP-PA⁺TPBCl⁻). Drugą fazą jest wodny roztwór hydrofilowej soli np. NaCl lub LiCl. Na **rysunku 2** przedstawiono schemat makroskopowego naczynka elektrochemicznego używanego jako nośnik makroskopowych granic cieczowych.^[10]

Na spolaryzowanych granicach cieczowych możemy badać wiele mechanizmów międzyfazowego przeniesienia ładunku (**Rysunek 3**) m.in.:

- **Międzyfazowy transfer jonów** – pod wpływem przyłożonej różnicy potencjałów jony przenoszone są przez granicę fazową typu ciecz – ciecz z fazy wodnej do organicznej lub z fazy organicznej do fazy wodnej.
- **Międzyfazowy transfer elektronów** – przejście elektronów pochodzących z reakcji utleniania i redukcji dwóch par redoks, z których każda występuje tylko w jednej z faz.
- **Międzyfazowa wspomagana reakcja przeniesienia jonów** – przeniesienie ładunku w postaci jonu zachodzące w obecności liganda mającego zdolność

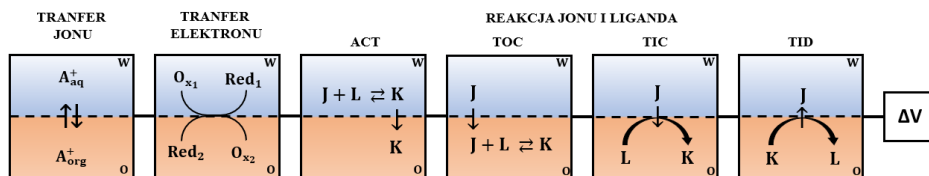
tworzenia kompleksu z badanym jonem. Wyróżniamy cztery typy omawianego mechanizmu:

- **ACT** (*Aqueous Complexation followed by Transfer*) – Tworzenie kompleksu w fazie wodnej, a następnie jego przeniesienie przez granicę cieczową.
- **TOC** (*Transfer to Organic phase followed by Complexation*) – Przeniesienie jonu przez granicę cieczową do fazy organicznej, a następnie utworzenie kompleksu.
- **TIC** (*Transfer by Interfacial Complexation*) – przeniesienie przez kompleksowanie międzyfazowe.
- **TID** (*Transfer by Interfacial Dissociation*) – transfer jonu z fazy organicznej do wodnej w wyniku dysocjacji kompleksu.^[11,12]



Rysunek 2. Klasyczne makroskopowe naczynko elektrochemiczne przystosowane do pomiarów czteroelektrodowych podłączone do potencjostatu – galvanostatu. Oznaczenia elektrod zamieszczono w prawym dolnym rogu rysunku

Figure 2. Classical macroscopic electrochemical cell supporting four-electrode measurements connected to a potentiostat - galvanostat. The electrodes abbreviations are explained in the bottom right corner of figure



Rysunek 3. Schematy opisujące możliwe sposoby przenoszenia ładunku przez spolaryzowaną granicę cieczową. W – faza wodna, O – faza organiczna, $A_{org/aq}^+$ – jon obecny w fazie organicznej bądź wodnej, $O_{x1}, O_{x2}, Red_1, Red_2$ – dwie pary redoks, J – jon, L – ligand, K – kompleks

Figure 3. Schemes depicting possible charge transfer reactions that may occur at the polarized liquid – liquid interface. W – aqueous phase, O – organic phase, $A_{org/aq}^+$ – ion present in the organic or the aqueous phase, respectively, $O_{x1}, O_{x2}, Red_1, Red_2$ – two redox pairs, J – ion, L – ligand, K – complex

Granica utworzona pomiędzy dwoma niemieszającymi się ze sobą roztworami/cieczami może mieć wymiar makroskopowy lub może ulec miniaturyzacji osiągając wymiary mikro/nanometryczne. Zminiaturyzowane granice cieczowe pozwalają na zwiększenie stabilności mechanicznej układów cieczowych, ograniczenie zużycia odczynników chemicznych oraz wyznaczenie nowych kierunków potencjalnych zastosowań opracowanych platform (np. tworzenie czujników elektrochemicznych). W celu stworzenia nano/mikro-systemów bazujących na ITIES wykorzystuje się kapilary o średnicy wewnętrznej od 1 μm do 50 μm , a w przypadku nanokapilar od kilku nm do 500 nm. Tworzy się je zwykle za pomocą ciągniętych w wysokiej temperaturze, szklanych pipet dających pojedyncze mikro- lub nano- pory z wąskimi szklanymi ściankami.^[12,13] Innym typem nośnika ITIES są szklane kapilary o grubych ściankach z zatopionym drutem metalowym, który po rozpuszczeniu w odpowiednim roztworze (np. woda królewska) pozostawia po sobie por o średnicy zastosowanego druczka.^[14] Alternatywą są kapilary ze złoża krzemionkowego o średnicy wewnętrznej wynoszącej odpowiednio 5; 10 lub 25 μm . Nośniki ITIES występują również jako układy mikro i nano- otworów wykonanych w membranach o grubości od kilkudziesięciu do kilkuset μm . Nośniki tego typu można przygotować w podłożu krzemowym lub polimerowym oraz w membranach wykonanych z włókna szklanego.^[15]

2. MODYFIKACJA ITIES MATERIAŁAMI POLIAMIDOWYMI

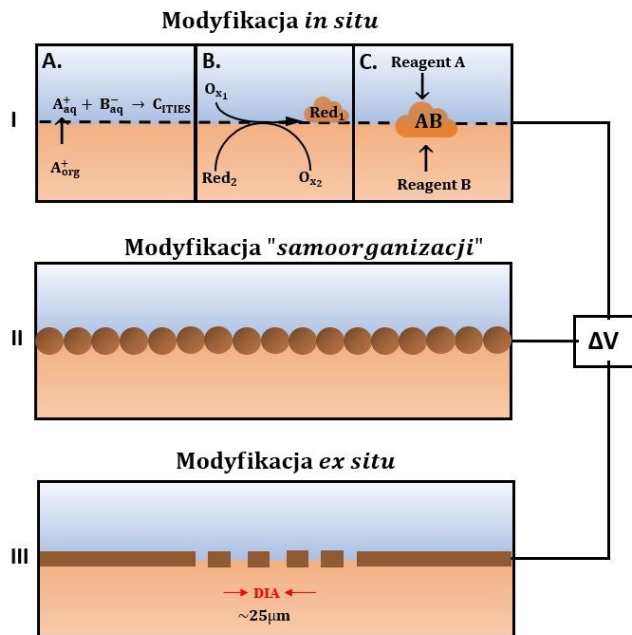
Nowe właściwości spolaryzowanych granic cieczowych można uzyskać poprzez ich modyfikację, która może zajść na drodze trzech opisanych poniżej mechanizmów:

- **Modyfikacja *in situ* (Rysunek 4 I)** – reagenty znajdujące się w osobnych fazach reagują ze sobą pod wpływem przyłożonej różnicy potencjałów. Reakcja osadzania międzyfazowego może zająć na drodze przeniesienia jonu z np. fazy organicznej do fazy wodnej (A). Przykładem modyfikatora uzyskanego w ten sposób może być krzemionka zsyntezowana na drodze reakcji kontrolowanej elektrochemicznie.^[16]

Kolejnym przykładem jest osadzanie nanocząstek metali, będące wynikiem międzyfazowego przeniesienia elektronu (B). Ostatnim typem modyfikacji *in situ* jest polikondensacja międzyfazowa, zachodząca pomiędzy monomerami znajdującymi się w odrębnych fazach tworzących granicę fazową typu ciecz – ciecz. W wyniku reakcji zachodzącej na granicy faz powstaje materiał polimerowy (np. poliamid) (C).^[17]

- **Modyfikacja zachodząca na drodze „samoorganizacji” (Rysunek 4 II)** – modyfikacja ta pozwala na osadzenie materiałów na granicy cieczowej w wyniku ich samoorganizacji często kontrolowanej elektrochemicznie. Przykładem tej modyfikacji może być międzyfazowe osadzenie dendrymerów,^[18,19] białek^[20] czy polielektrolitów.^[21]

- **Modyfikacja *ex situ* (Rysunek 4 III)** – zachodzi z wykorzystaniem modyfikatorów przygotowanych poza układem pomiarowym. Przykładami mogą być membrany polietylenowe, membrany zeolitowe czy membrany z włókna szklanego użyte jako nośniki granic fazowych typu ciecz-ciecz.^[22]

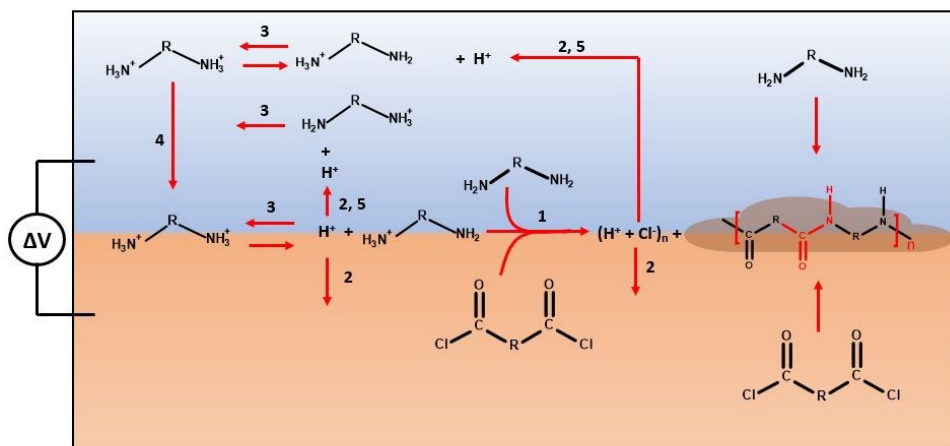


Rysunek 4. Sposoby modyfikacji spolaryzowanych granic cieczowych

Figure 4. Different methods of the polarized liquid – liquid interface modification

Modyfikacja spolaryzowanych granic cieczowych materiałami poliamidowymi wpisuje się w mechanizm typu *in situ*. Monomery di- lub tri- amin rozpuszczone w fazie wodnej reagują z monomerami di- lub tri-chlorków kwasów di-/trikarboksylowych rozpuszczonych w fazie organicznej tworząc produkt (polimer) na granicy cieczowej. Jako przykład można podać syntezę Nylonu-6.6, który powstaje w wyniku reakcji pomiędzy 1,6–heksanodiaminą, a chlorkiem adipoylu. Produktem ubocznym tej reakcji jest kwas chlorowodorowy, którego obecność wpływa na możliwość elektrochemicznego kontrolowania syntezy poliamidu za pomocą technik elektroanalitycznych.

Na **Rysunku 5** przedstawiono zaproponowany mechanizm elektrochemicznie kontrolowanej syntezy materiału poliamidowego na spolaryzowanych granicach cieczowych. Wykazano, że transport jonu H^+ z fazy organicznej do wodnej i odwrotnie można kontrolować elektrochemicznie. Kumulujące się jony wodorowe na granicy cieczowej podczas syntezy Nylonu® mogą sprotonować diaminę (**2,5**) w fazie wodnej, dzięki czemu w wyniku prowadzenia reakcji wzrasta liczba dodatnio naładowanych diamin, które można elektrochemicznie przenieść do fazy organicznej (**4**), gdzie ulegając dysocjacji (**3**) reagują z dichlorkiem dikwasu karboksylowego tworząc produkt poliamidowy (**1**).^[6]

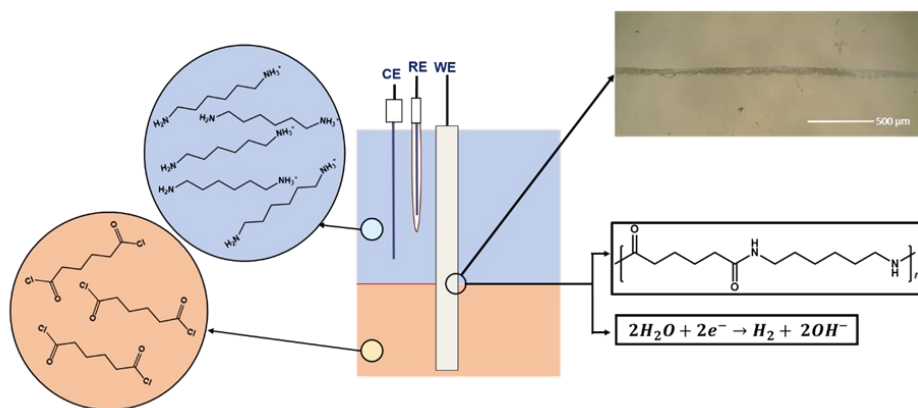


Rysunek 5. Mechanizm kontrolowanej elektrochemicznie syntezy poliamidów na spolaryzowanych granicach cieczowych [6]

Figure 5. Mechanism of the electrochemically controlled synthesis of polyamides at the polarized liquid – liquid interface

Zakładamy, że wytworzone na ITIES materiały poliamidowe można z powodzeniem modyfikować nanomateriałami również w sposób kontrolowany elektrochemicznie. Aspekt ten jest obecnie badany i rozwijany w naszym zespole.

Filmy polimerowe można również z powodzeniem otrzymywać w układach trójfazowych (z ang. *three phase junctions*). Zastosowanie tego typu układów obejmuje (i) elektroosadzenie materiałów w ściśle określonej lokalizacji, (ii) badanie podziału jonowego pomiędzy dwiema niemieszającymi się fazami czy (iii) wykorzystanie czysto elektroanalityczne. Wykorzystanie układu trójfazowego umożliwi tworzenie filmów poliamidowych w wyniku reakcji wspomaganej elektrochemicznie. W tym przypadku, układ trójfazowy stanowią (podobnie jak w ITIES) dwie niemieszające się ze sobą fazy ciekłe (faza organiczna i wodna), w których są rozpuszczone monomery (diaminy i dichlorki kwasów dikarboksylowych) oraz faza stała (elektroda pracująca) (**Rysunek 6**). Wytworzenie poliamidu na powierzchni elektrody pracującej jest możliwe dzięki elektrochemicznie kontrolowanym zmianom pH (> 12) na styku tych trzech faz. W wyniku przyłożenia ujemnego potencjału do elektrody pracującej przechodzącej przez układ ciecz-ciecz, w fazie wodnej zachodzi reakcja elektrochemicznej redukcji wody oraz protonów, w wyniku której następuje lokalny (przeelektrodowy) wzrost pH. Dla wartości $\text{pH} > \text{pK}_a$ (kwasowa stała dysocjacji diamin) rośnie stężenie niesprotonowanych grup aminowych, które mogą reagować z chlorkiem adypoiłu z fazy organicznej. W przypadku układu zaprezentowanego na **rysunku 6** oraz reakcji opisanych powyżej powstaje pasek poliamidowy uformowany na powierzchni elektrody pracującej w pozycji zdefiniowanej przez granicę fazową typu ciecz-ciecz.



Rysunek 6. Schemat układu trójfazowego stosowanego do syntezy Nylonu-6.6 [23]

Figure 6. Scheme depicting the three phase junction configuration used for the synthesis of Nylon-6.6

Właściwości wytwarzanego poliamidu można kontrolować poprzez zmianę czasu depozycji oraz wartość potencjału katodowego przyłożonego do powierzchni elektrody. Dodatkowo kontrola elektrochemiczna pozwala na uzyskanie

precyzyjnego wzoru, kształtu, rozmiaru i położenia osadzanego poliamidu oraz eliminuje spontaniczność zachodzenia reakcji.^[23]

UWAGI KOŃCOWE

Poliamidy ze względu na dużą wytrzymałość mechaniczną na rozciąganie, ścieranie, odporność chemiczną i długą żywotność są materiałami o wielu zastosowaniach komercyjnych. Spolaryzowane granice fazowe typu ciecz – ciecz są obiecującą alternatywą oraz miejscem syntezy materiałów poliamidowych. Z uwagi na szerokie spektrum prowadzenia badań zarówno w skali makro-, mikro- jak i nanoskopowej możliwe jest gruntowne przebadanie reakcji polikondensacji międzyfazowej zachodzącej w warunkach kontrolowanych elektrochemicznie. Modyfikując ITIES poliamidami możliwe jest nadanie uzyskiwanym materiałom jak i granicom fazowym typu ciecz-ciecz nowych cech i właściwości. Badanie syntezy poliamidów na spolaryzowanych granicach cieczowych może przyczynić się do rozwoju wielu dziedzin nauki takich jak chemia analityczna, chemia polimerów czy chemia materiałów.

PODZIĘKOWANIE

Prezentowane badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu PRELUDIUM 19 (UMO-2020/37/N/ST4/00270)

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] K. Marchildon, *Macromol. React. Eng.* 2011, **5**, 22.
- [2] J. Pielichowski, A. Puszyński, *Chemia polimerow*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Kraków, 2004.
- [3] P.K. Vagholkar, *International journal of scientific research*, 2016, **5**, 349.
- [4] J. Pielichowski, A. Puszyński, *Technologia tworzyw sztucznych*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2003.
- [5] E.L. Wittbecker, P.W. Morgan, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 1996, **34**, 521.
- [6] K. Kowalewska, K. Sipa, A. Leniart, S. Skrzypek, L. Poltorak, *Electrochem. Commun.*, 2020, **115**, 106732.
- [7] D. Fermi, H.J. Lee, H.H. Girault, *Electrochim. Acta.*, 2000, **45**, 2647.
- [8] J. Koryta, *Electrochim. Acta.*, 1979, **24**, 293.
- [9] Petr Vanyssek and Luis Basaez Ramirez, *J. Chil. Chem. Soc.*, 2008, **2**, 1455.
- [10] Z. Koczorowski, Z.A. Figaszewski, A.D. Petelska, *Elektrochemia cieczowych granic fazowych*, Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego, 2011.
- [11] Z. Samec, *Pure Appl. Chem.*, 2004, **76**, 2147.
- [12] S. Liu, Q. Li, Y. Shao, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 2236.
- [13] H. Hu, S. Xie, X. Meng, P. Jing, M. Zhang, L. Shen, Z. Zhu, M. Li, Q. Zhuang, Y. Shao, *Anal. Chem.* 2006, **78**, 7034.
- [14] L. Poltorak, I. Eggink, M. Hoitink, M. De Puit, M. Sudholter, Ernst J.R. De Puit, *Anal. Chem.*, 2018, **90**, 8.
- [15] K. Rudnicki, L. Poltorak, S. Skrzypek, E.J.R. Sudhölter, *Anal. Chem.*, 2018, **90**, 7112.
- [16] L. Poltorak, M. Dossot, G. Herzog, A. Walcarius, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 26955.
- [17] K. Piradashvili, E.M. Alexandrino, F.R. Wurm, K. Landfester, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 2141.

- [18] A. Berduque, D. Scanlon, C.J. Collins, D.W.M. Arrigan, 2007, **23**, 7356.
- [19] K. Kowalewska, T. Rodriguez-Prieto, S. Skrzypek, J. Cano, R.G. Ramirez, L. Poltorak, *Analyst.*, 2021, **4**, 1376.
- [20] M. Arooj, D.W.M. Arrigan, R.L. Mancera, *J. Phys. Chem. B.*, 2019, **123**, 7436.
- [21] J.S. Riva, C.I. Cámara, A. V. Juarez, L.M. Yudi, *J. Appl. Electrochem.*, 2014, **44**, 1381.
- [22] L. Poltorak, A. Gamero-quijano, G. Herzog, A. Walcarius, *Appl. Mater. Today.*, 2017, **9**, 533.
- [23] K. Sipa, K. Kowalewska, A. Leniart, A. Walcarius, G. Herzog, S. Skrzypek, L. Poltorak, *Electrochem. Commun.*, 2021, **4**, 123.

Praca wpłynęła do Redakcji 13 lipca 2022 r.