

Materiały polimerowe

Studia II stopnia (magisterskie), stacjonarne, Rok I, semestr I

Otrzymywanie polimerów metodą polimeryzacji suspensyjnejwg. J. Pielichowski, A. Puszyński: *Preparatyka związków wielkocząsteczkowych***CZEŚĆ A
WPROWADZENIE**

Polimery są to związki wielkocząsteczkowe, o makrocząsteczkach zbudowanych z powtarzających się elementów struktury, tzw. merów. Reakcja polimeryzacji jest procesem łączenia się cząsteczek substratu - monomeru, w cząsteczki produktu – polimeru, bez wydzielania jakichkolwiek substancji ubocznych.

Do najczęściej spotykanych substancji ulegających reakcjom polimeryzacji należą związki zawierające wiązania podwójne. W wyniku polimeryzacji monomerów dwufunkcyjnych, zawierających w cząsteczce jedno wiązanie podwójne lub dwie grupy reaktywne, powstają polimery o budowie liniowej (łańcuchowej), które mogą być topliwe i rozpuszczalne w rozpuszczalnikach o podobnej polarności. Obecność dwóch lub więcej wiązań podwójnych lub co najmniej trzech grup funkcyjnych w cząsteczce monomeru może doprowadzić do powstania polimeru usieciowanego przestrzennie, który jest nietopliwy i nierozpuszczalny.

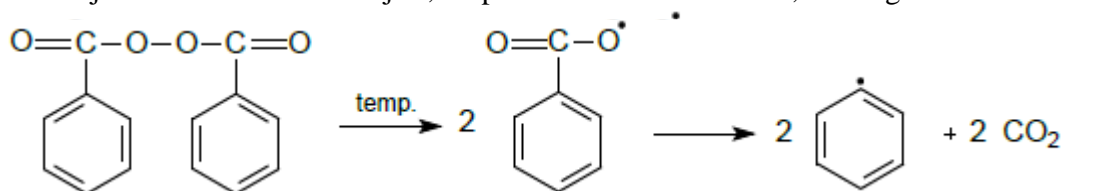
Monomery winylowe (zawierające wiązania podwójne) najczęściej polimeryzuje się wg mechanizmu wolnorodnikowego. Polimeryzacja wolnorodnikowa przebiega w trzech etapach:

- inicjowania polimeryzacji,
- wzrostu łańcucha polimeru (propagacji),
- zakończenia łańcucha.

Inicjowanie polimeryzacji wolnorodnikowej jest procesem, w którym następuje utworzenie wolnego rodnika na atomie węgla cząsteczki monomeru. Czynniki umożliwiającymi zainicjowanie polimeryzacji wolnorodnikowej są:

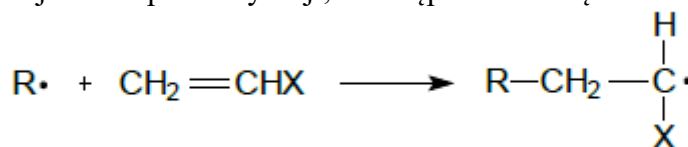
- wolne rodniki, powstające w wyniku rozpadu inicjatorów nadtlenkowych lub azowych,
- energia cieplna (polimeryzacja termiczna),
- promienie UV (fotopolimeryzacja), promienie X lub gamma (polimeryzacja radiacyjna),
- ultradźwięki.

Najczęściej polimeryzację inicjuje się wolnymi rodnikami uzyskiwanymi przez rozpad wodoronadtlenków alkilowych i nadtlenków dialkilowych lub diarylowych. Typowym przykładem rozpadu inicjatora na wolne rodniki jest, rozpad nadtlenuku dibenzoilu, zwanego nadtlakiem benzoilu:

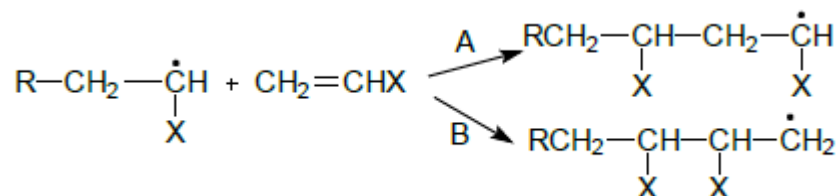


Ważnym czynnikiem charakteryzującym etap inicjowania polimeryzacji jest okres indukcji. Jest to czas liczony od zapoczątkowania polimeryzacji do początku wzrostu łańcuchów. Jest on zależny od temperatury reakcji, budowy i stężenia monomeru, obecności inhibitorów, itp.

Drugim etapem polimeryzacji rodnikowej jest wzrost łańcucha, zwany propagacją. Wzrost ten polega na kolejnym przyłączaniu się cząsteczek monomeru początkowo do wolnego rodnika, powstałego w etapie inicjowania polimeryzacji, a następnie do wciąż wzrastającego makrorodnika.



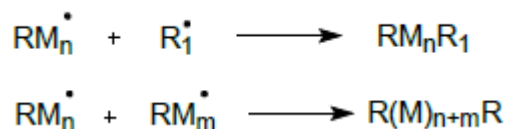
Szybkość wzrostu łańcucha jest tak duża, że praktycznie nie wpływa na kinetykę polimeryzacji. Etap ten decyduje jednak o konfiguracji łańcucha powstającego polimeru. Przyłączanie cząsteczki monomeru, zawierającej podstawnik X do rosnącego makrorodnika, może przebiegać w układzie „głowa do ogona” (schemat A) lub „głowa do głowy” (schemat B).



Ze względu na możliwość rezonansu niesparowanego elektronu z podstawnikiem X oraz ze względów sterycznych bardziej uprzywilejowane jest powstawanie konfiguracji typu „głowa do ogona” i w większości polimerów zawartość tych struktur wynosi 98-99%.

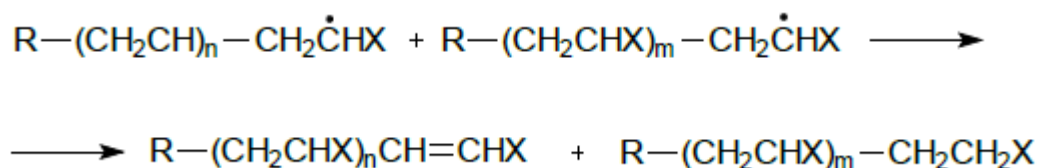
Ostatnim etapem polimeryzacji wolnorodnikowej jest zakończenie łańcucha. Może ono nastąpić :

- przez zderzenie dwóch makrorodników ze sobą (tzw. rekombinacja):

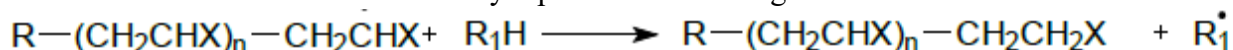


gdzie: $\text{M}=\text{CH}_2\text{CHX}$ a $\text{RM}_n\dot{}$ i $\text{RM}_m\dot{}$ - rosnące makrorodniki,

- przez reakcję dysproporcjonowania, dzięki przeniesieniu atomu wodoru z jednego rosnącego łańcucha na drugi:



- przez reakcje przeniesienia łańcucha w wyniku zderzenia z obojętną cząsteczką monomeru, rozpuszczalnika lub polimeru; następuje wówczas zakończenie wzrostu łańcucha makrorodnika z równoczesnym powstaniem nowego rodnika:



W zależności od sposobu i warunków prowadzenia polimeryzacji można otrzymać polimery różniące się masą cząsteczkową i polidispersyjnością, a tym samym właściwościami fizycznymi i użytkowymi.

W praktyce polimeryzację rodnikowa przeprowadza się w masie, suspensji, emulsji i w roztworze.

Polimeryzacja suspensyjna

Polimeryzację suspensyjną, zwaną również polimeryzacją w zawieszynie lub perełkową, prowadzi się w przypadku monomerów nierozpuszczalnych w wodzie. Proces przebiega pod wpływem inicjatora rozpuszczonego w monomerze zdyspergowanym w wodnym roztworze koloidów organicznych, stanowiących stabilizatory suspensji. Każda zdyspergowana kropla monomeru jest miniaturowym „mikroblokiem”, z którego ułatwione jest odprowadzenie ciepła polimeryzacji do fazy wodnej. Ułatwia to utrzymanie stałej temperatury procesu i umożliwia otrzymanie polimeru o mniejszym rozrzucie masy cząsteczkowej.

Na przebieg polimeryzacji suspensyjnej i właściwości powstałego polimeru duży wpływ wywierają: koloidy ochronne (stabilizatory zawiesiny), inicjatory polimeryzacji oraz mieszanie. Podczas dyspergowania monomeru w nadmiarze (2 – 4-krotnym) odmineralizowanej wody powstają małe kuleczki o średnicy 0,1 – 1 mm. W miarę przebiegu polimeryzacji kuleczki te, zwane często perełkami, zwiększają lepkość i przyjmują konsystencję kleista. Aby zapobiec sklejanemu się perełek dodaje się hydrofilowe koloidy ochronne. Już minimalne stężenie koloidu ochronnego (0,1

%-wag.) powoduje wytworzenie się na powierzchni granicznej otoczki ochronnej zapobiegającej łączeniu się (koalescencji) kropelek monomeru. Nadmierne zmniejszenie lepkości fazy wodnej może spowodować powstanie emulsji, natomiast zbyt duża lepkość tej fazy utrudnia dyspergowanie monomeru podczas mieszania, co może prowadzić do powstania gruboziarnistego polimeru.

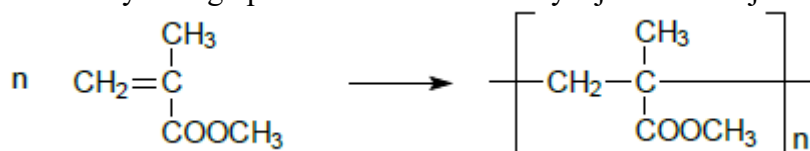
Jako koloidy ochronne stosuje się rozpuszczalne w wodzie organiczne związki wielkocząsteczkowe, takie jak poli(alkohol winylowy), sole kwasów poliakrylowego i polimetakrylowego, metylocelulozę i jej pochodne, żelatynę, skrobię itp. Można również stosować dobrze rozdrobnione, nierozpuszczalne w wodzie związki nieorganiczne, takie jak: bentonity, żel krzemionkowy, fosforany wapnia, wodorotlenek glinu i magnezu. W procesie polimeryzacji suspensyjnej stosuje się też różne dodatki modyfikujące działanie koloidu ochronnego. Dodatki te, zwane także pomocniczymi stabilizatorami suspensji, poprawiają równowagę hydrofilowo-hydrofobową koloidu i korygują napięcie powierzchniowe na granicy faz woda-monomer. W przebiegu polimeryzacji suspensyjnej bardzo ważną rolę odgrywa mieszanie, gdyż jego intensywność wpływa na wielkość perełek, ich kształt i polidispersyjność. Mało energiczne mieszanie może sprzyjać aglomeracji, zaś zbyt szybkie rozdrobnieniu produktu. Problem mieszania jest szczególnie ważny w pierwszym okresie polimeryzacji, gdy stopień przereagowania monomeru wynosi 10-60 %. Zatrzymanie wówczas mieszadła, nawet na bardzo krótki okres czasu powoduje nieodwracalną aglomerację, a zlepione perełki tworzą gumowatą, ciągnącą się masę, która nie daje się ponownie zdyspergować.

Zaletami polimeryzacji suspensyjnej są: możliwość syntezy rozdrobnionego polimeru, łatwego do wyodrębnienia przez odsączenie lub odwirowanie; łatwość usunięcia koloidu ochronnego; uzyskiwanie produktu o powtarzalnych właściwościach i małym stopniu polidispersyjności oraz łatwość odprowadzania ciepła wydzielającego się w trakcie reakcji polimeryzacji.

Metoda ta znalazła szerokie zastosowanie do przemysłowego otrzymywania takich polimerów jak: poli(chlorek winylu) - PVC, poli(metakrylan metylu) - PMMA, polistyren - PS, poli(octan winylu) – PVAC.

CEL ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest prześledzenie przebiegu procesu suspensyjnej polimeryzacji metakrylanu metylu, wydzielenie otrzymanego polimeru i określenie wydajności reakcji.



WYKONANIE ĆWICZENIA

1. surowce i odczynniki

- metakrylan metylu 21,25 g
- nadtlenek benzoilu 0,6 g
- poli(akrylan sodu) (Rokrysol WF-2) 5,0g
- fosforan sodowy II zasadowy 0,7 g
- fosforan sodowy I zasadowy 0,045g
- NaOH w pastylkach 1 pastylka
- azot w butli.

2) aparatura i szkło

- reaktor poj. 500 cm³,
- chłodnica zwrotna,
- mieszadło mechaniczne,
- termometr,
- rurka doprowadzająca azot,
- zlewka poj. 150 cm³,
- lejek sitowy (Büchnera) Ø 9 cm,
- kolba ssawkowa poj. 1000 cm³,
- pompka wodna,

- łaźnia wodna elektryczna.

3) przebieg syntezy

Do reaktora poj. 500 cm³ wprowadza się 125 cm³ wody destylowanej, do której dodaje się 5,0 g poli(akrylanu sodu), 0,7 g fosforanu dwusodowego (Na₂HPO₄), 0,045 g fosforanu sodowego I zasadowego (NaH₂PO₄) oraz 1 pastylkę NaOH. Reaktor, po zamknięciu pokrywą z mieszadłem kotwicowym, zaopatruje się w chłodnicę zwrotną i termometr, a następnie umieszcza się w łaźni wodnej. Zawartość reaktora ogrzewa się w temp. 30-35°C aż do całkowitego rozpuszczenia składników i uzyskania klarownego roztworu.

W zlewce poj. 150 cm³ odważa się 21,25 g wolnego od inhibitora metakrylanu metylu, w którym rozpuszcza się 0,6 g nadtlenku benzoilu. Roztwór inicjatora w monomerze wprowadza się do znajdującego się w reaktorze roztworu, a następnie przedmuchiwa się go azotem w celu usunięcia tlenu. Po rozpoczęciu mieszania (ok. 250 obr./min.) mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w łaźni wodnej do temp. 78-80°C i utrzymuje się w tej temperaturze przez 3,0 h. W chwili, gdy rozpocznie się egzotermiczna reakcja dolewa się do łaźni zimną wodę, aby nie dopuścić do wzrostu temperatury mieszaniny reakcyjnej powyżej 85°C.

Po zakończeniu reakcji produkt oziębia się do temp. pokojowej, odsącza się pod próżnią na lejku sitowym, przemywa wodą destylowaną i suszy w suszarce w temp. 65°C przez 5-10 h. Otrzymuje się suspensyjny poli(metakrylan metylu) o masie cząsteczkowej ok. 10⁶. Produkt waży się i oblicza wydajność reakcji polimeryzacji.

UWAGA!!!! CZEŚĆ B

W trakcie polimeryzacji przygotujecie Państwo również membrany na bazie polisulfony UDEL 1700, które posłużą Państwu w trakcie realizacji ćwiczenia nr 5.

Membrany polimerowe mogą mieć różną strukturę w zależności od zastosowanego polimeru, z którego jest ona wytwarzana, jak również od samej metody wytwarzania. Otrzymywane podczas ćwiczenia membrany otrzymywane będą z homogenicznych roztworów polisulfony UDEL 1700, metodą inwersji faz, a konkretnie jej tzw. Wariantem mokrym. Polega to na doborze mieszalnych ze sobą rozpuszczalnika i nierozpuszczalnika wybranego polimeru. Z roztworu polimeru (o dużej lepkości) formuje się na płycie szklanej film polimerowy, a następnie płytkę zanurza się do łaźni z nierozpuszczalnikiem. W wyniku wypierania rozpuszczalnika przez nierozpuszczalnik zachodzi wytrącanie polimeru, a miejsca w polimerze wypełnione nierozpuszczalnikiem stanowią pory. Wielkość porów zależy od szybkości wytrącania polimeru (regulacja stężeniem roztworu polimeru, czasem wstępnego odparowania rozpuszczalnika na powietrzu lub dodatkiem czynników zmieniających szybkość wytrącania).

Otrzymywanie ultrafiltracyjnych membran z polisulfony UDEL 1700

Odczynniki i surowce

Przygotowany wcześniej roztwór Polisulfonu UDEL 1700 o znanym stężeniu wagowym w N,N-dimetyloformamidzie

Woda destylowana

Metanol techn. do oczyszczania powierzchni szyb

Aparatura i szkło

Nóż do formowania membran

Kuwety plastikowe

Szyba szklana

Zlewki szklane

Gąbka

Ściereczki bezpyłowe

Przebieg otrzymywania membran

Szybę, na której będą formowane poszczególne arkusze membran, należy dokładnie umyć wodą, a następnie odtłuścić metanolem po czym wytrzeć ją do sucha ściereczką bezpyłową. Szybę umieszcza się na specjalnym podkładzie z gąbki. Nóż do formowania membran stawia się na brzegu szyby. W otwór noża wylewa się roztwór polisulfonu i następnie rozprowadza się równomiernie po szybie szklanej z użyciem tego noża. Następnie wylany film wraz z szyba przenosi się do kuwety plastikowej wypełnionej wodną, w celu wytracenia się filmu polimeru, który po oderwaniu się od szyby przenosi do świeżej porcji wody. Tak otrzymane membrany pozostawia się w wodzie do następnego ćwiczenia (**ćwiczenie 5**), podczas którego będą określone ich właściwości fizykochemiczne oraz filtracyjne.

Zalecana literatura

Praca zbiorowa pod red. Z. Florjańczyk, S. Penczek, Chemia polimerów T. I, OWPW, Warszawa, 1998

J. Pielichowski, A. Puszyński, Chemia polimerów, Wydawnictwa AGH, Kraków, 1998 i nowsze wydania,

J. Pielichowski, A. Puszyński, Technologia tworzyw sztucznych, WNT, Warszawa, 1994

Inne artykuły oraz monografie dotyczące Chemii i fizykochemii polimerów

Zagadnienia do części A i B

- **Definicja polimeru, podział polimerów,**
- **Polimeryzacja podstawowe informacje o procesie polimeryzacji,**
- **Metody otrzymywania sferycznych materiałów polimerowych,**
- **Definicja membrany, podział membran ze względu na różne czynniki,**
- **Metody otrzymywania membran polimerowych,**