

4. ELEMENTY TECHNOLOGII POLIMERÓW

4.1. WPROWADZENIE

Nazwa „polimer” pochodzi od greckiego słowa *polymerēs* (złożony z wielu części) i oznacza wielkocząsteczkowy związek chemiczny powstały z połączenia prostych cząsteczek (merów, monomerów) o niskim ciężarze cząsteczkowym. Polimer złożony z jednakowych cząsteczek wyjściowych nosi nazwę homopolimeru, natomiast złożony z różnych – kopolimeru lub multipolimeru. Reakcja prowadząca do powstania polimeru nazwana została polimeryzacją (dla różnych cząsteczek – odpowiednio kopolimeryzacją lub multipolimeryzacją) [1, 2].

Głównym przedmiotem zainteresowania chemii związków wielkocząsteczkowych są trwałe polimery, w których wiązania pomiędzy merami mają całkowicie lub częściowo charakter kowalencyjny, jakkolwiek w szerszym znaczeniu do polimerów zalicza się również makromolekuły, w których monomery połączone są wiązaniami z deficytem elektronów (borany, PdCl₂-polimeryczny) lub zgoła wiązaniami wodorowymi (polimeryczna woda, ciężki fluorowodór, wykrystalizowany metanol). Znaczenie użytkowe mają wyłącznie polimery połączone wiązaniami kowalencyjnymi. Wiele nieorganicznych polimerów tego typu, jak np. polikrzemiany, polifosforany, polimeryczna siarka, piasek, diament, występuje w przyrodzie, inne, jak szkło, porcelana, sita molekularne, wytwarzane są syntetycznie. O wiele liczniejsze są jednak polimery organiczne. W przyrodzie mają one fundamentalne znaczenie dla procesów życiowych. Wystarczy przytoczyć tylko przykłady: policukry, kwasy rybo- i dezoksyrybonukleinowe, polipeptydy. Wiele z naturalnych polimerów organicznych ma również duże znaczenie gospodarcze,

jak: kauczuk naturalny i gutaperka, celuloza, skrobia, wełna, białko roślinne i zwierzęce. Polimery to jednak przede wszystkim potężny przemysł tworzyw sztucznych, wytwarzający i przetwarzający olbrzymie ilości syntetycznych polimerów organicznych. Polimery syntetyczne i chemicznie modyfikowane polimery naturalne należą do grupy tworzyw sztucznych, jakkolwiek niekiedy można się spotkać z poglądem, iż tworzywem sztucznym jest dopiero polimer wzbogacony o wszystkie dodatki niezbędne w procesie przetwórczym, tzn. wypełniacze, pigmenty, antyutleniające, środki wspomagające przetwórstwo i obniżające palność itp. [2].

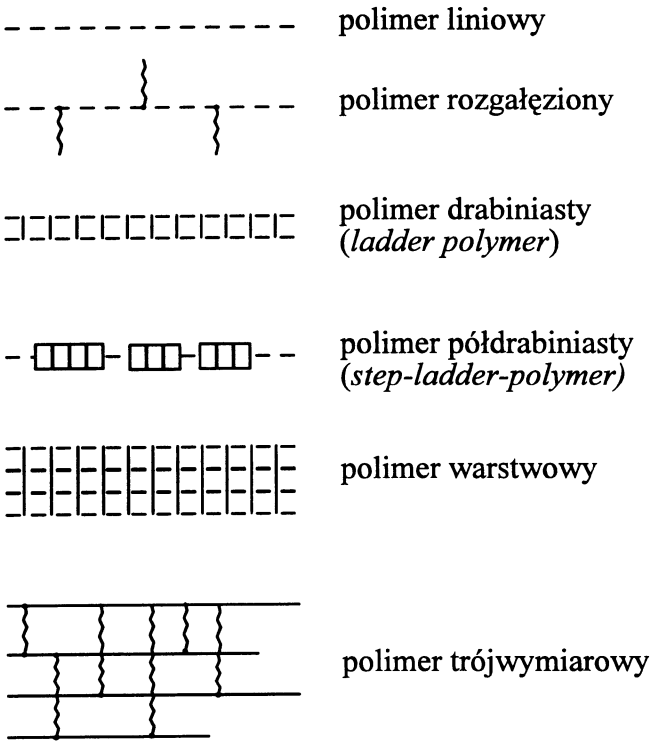
Tworzywa sztuczne w zależności od własności fizykochemicznych i przeznaczenia można podzielić na cztery kategorie. Są to: tworzywa termoplastyczne, termoutwardzalne, elastomery (kauczuki) i tworzywa włóknotwórcze. Podział ten – często spotykany – jest jednak mało precyzyjny, gdyż niektóre polimery można zakwalifikować równocześnie do dwóch grup, np. polipropylen jest typowym tworzywem termoplastycznym, a zarazem wytwarza się z niego włókna syntetyczne, kopolimer etylenu z propylenem jest zarówno typowym termoplastem, jak i elastomerem.

Trudny do jednoznacznego rozstrzygnięcia jest również problem, jakiej minimalnej wielkości cząsteczki można uznać za polimery. Jako makrocząsteczkę umownie określamy taką molekułę, w której co najmniej 2000 atomów połączonych jest ze sobą wiązaniami kowalencyjnymi. Liczba zawartych w makrocząsteczce powtarzających się jednostek podstawowych, czyli merów, określana jest mianem stopnia polimeryzacji \bar{P} . Stopień polimeryzacji możemy zatem obliczyć znając ciężary cząsteczkowe polimeru i monomeru M_M :

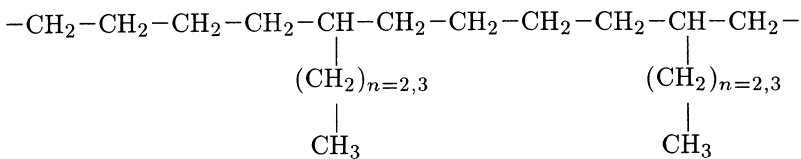
$$\bar{P} = \frac{\bar{M}}{M_M} \quad (4.1)$$

Zauważono, że wzrost stopnia polimeryzacji od 1000 w górę praktycznie nie wywołuje zmiany ważnych własności fizycznych polimeru, takich jak temperatura mięknienia i wytrzymałość mechaniczna. A zatem $\bar{P} = 1000$ można uznać za granicę, powyżej której występują polimery. Poniżej tej granicy mamy do czynienia z tzw. oligomerami. Według tego podziału roztwory oligomerów tworzą hemi- lub mezokoloidy, natomiast polimerów – eukoloidy.

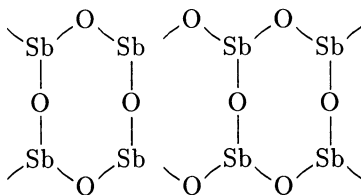
Na własności polimerów duży wpływ ma ich makro- i mikrostruktura. Według kryterium makrostruktury polimery możemy podzielić na liniowe, rozgałęzione, drabiniaste, półdrabiniaste, warstwowe i trójwymiarowe. Schematycznie można je przedstawić następująco:



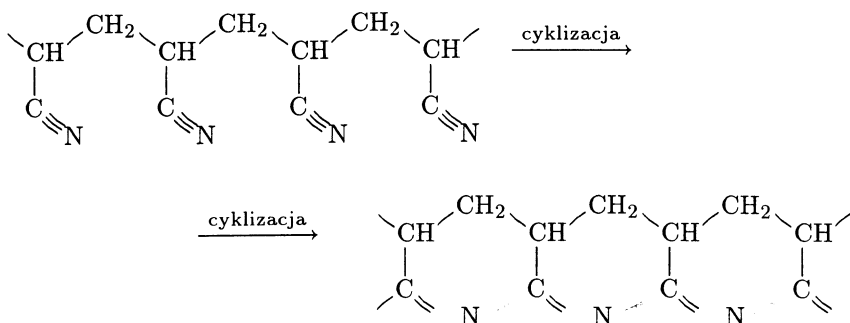
Do typowych przedstawicieli polimerów liniowych należy siarka polimeryczna $-S-S-S-S-$ lub policzterofluoroetylen $-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-$. Jako przykład polimeru rozgałęzionego można podać polietylen wysokociśnieniowy otrzymywany przemysłowo przy ciśnieniu $p > 1200$ atm i temperaturze $t = 200^\circ C$:



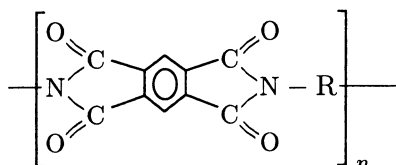
Wśród nieorganicznych naturalnych polimerów drabiniastych wymienić należy polimeryczny tlenek antymonu:



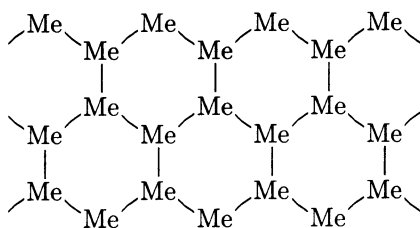
natomiast poddany cyklizacji termicznej poliakrylonitryl jest przykładem syntetycznego, drabiniastego polimeru organicznego:



Polimery półdrabiniaste otrzymywano dotychczas wyłącznie na drodze syntetycznej, jak np. polipiromelitoimidy:



Liczne przykłady polimerów warstwowych występują w naturze. Należą do nich między innymi: czarny fosfor, szary arsen i metaliczny antymon:



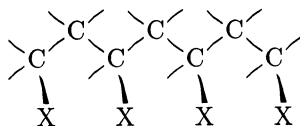
gdzie Me = P, As, Sb.

Najbardziej znanym przykładem czysto węglowego polimeru trójwymiarowego o regularnej strukturze jest diament. Fakt tworzenia sieci krystalicznej wyłącznie przez wiązania kowalencyjne tłumaczy zarazem jego wysoką twardość. Polimery trójwymiarowe to jednak głównie organiczne tworzywa przemysłowe, gdyż należą do nich wszelkie tworzywa termoutwardzalne, a także usieciowane kauczuki [2, 3].

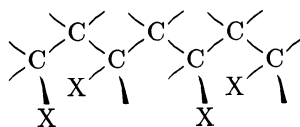
Makrostruktura polimerów ma duży wpływ na ich własności fizyczne. W stosunku do polimerów liniowych polimery rozgałęzione są na ogół bardziej amorficzne, mają niższą temperaturę mięknięcia i zeszklenia, a co za tym idzie, są bardziej elastyczne. Polimery drabiniaste i półdrabiniaste są z reguły słabo rozpuszczalne, twarde i charakteryzują się zwiększoną odporno-

ścią na temperaturę. Polimery trójwymiarowe są całkowicie nierozpuszczalne, a w podwyższonych temperaturach nie topią się, tylko ulegają rozkładowi. Usieciowanie przestrzenne polimerów powoduje również wzrost parametrów wytrzymałości mechanicznej.

Podobnie duży wpływ na własności polimerów ma ich mikrostruktura związana z konfiguracją merów w makrocząsteczce. Jeżeli łańcuch polimerowy zbudowany jest z podstawionych merów połączonych ze sobą regularnie „głowa do ogona”, to usytuowanie przestrzenne podstawników określa tzw. taktyczność polimerów. Podstawniki merów usytuowane na jednej płaszczyźnie stanowią o izotaktyczności polimeru. Usytuowanie ściśle przemiennie na dwóch płaszczyznach powoduje, że polimer jest syndiotaktyczny.



polimer izotaktyczny



polimer syndiotaktyczny

W przypadku dwóch podstawników rozważane są różne formy di-taktyczności. Brak jakiegokolwiek regularności w ustawieniu podstawników świadczy o ataktyczności polimeru. Taktyczność, regularność połączeń „głowa do ogona” oraz występowanie izomerii geometrycznej (np. 1,4-cis lub -trans w polidienach) ma duży wpływ na stopień krystaliczności oraz własności fizykochemiczne polimerów. Wysoka izo- lub syndiotaktyczność sprzyja większej krystaliczności polimeru, który ma wówczas wyraźnie zaznaczoną temperaturę topnienia i lepsze, na ogół, parametry wytrzymałości mechanicznej.

4.2. REAKCJE POLIMERYZACJI [1–4]

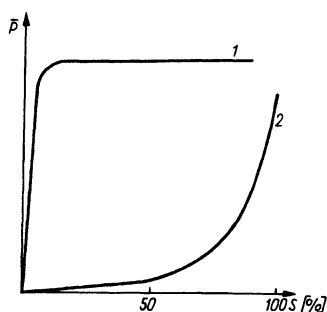
4.2.1. Uwagi ogólne

Reakcje prowadzące do powstania polimerów, czyli reakcje polimeryzacji, mają bardzo zróżnicowany charakter. Dotyczy to zarówno mechanizmu, jak

i kinetyki tych reakcji. Od dawna trwają próby ich klasyfikacji. Jakkolwiek w literaturze znaleźć można jeszcze różne podejście do tego zagadnienia, to jednak w ostatnich dwudziestu latach zaczyna dominować klasyfikacja reakcji według mechanizmu wzrostu łańcucha polimerowego. Według tej klasyfikacji reakcje polimeryzacji można podzielić na łańcuchowe i stopniowe.

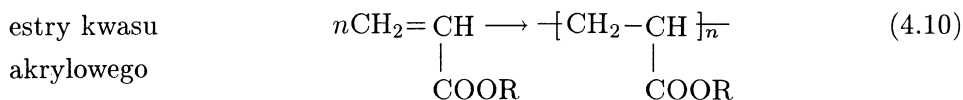
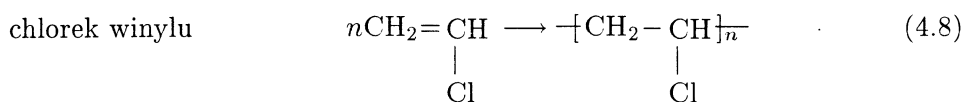
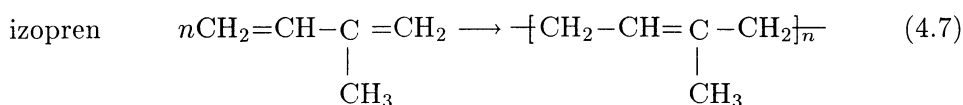
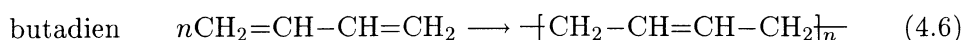
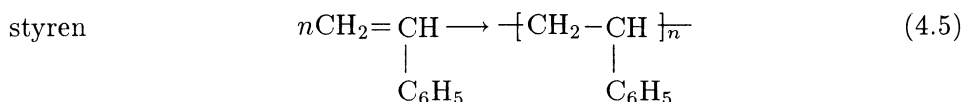
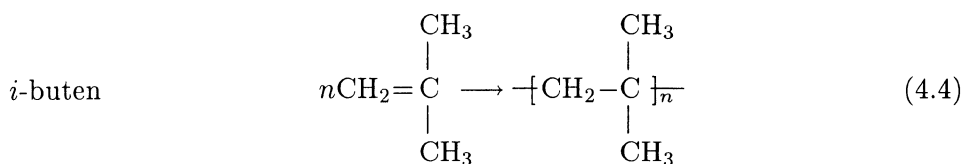
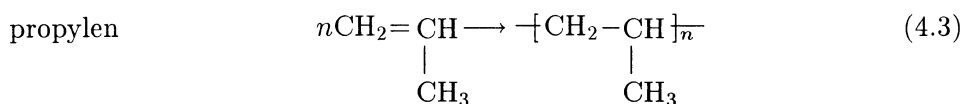
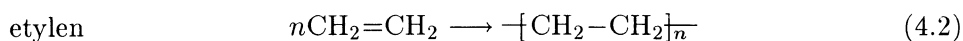
Polimeryzacje łańcuchowe są typowymi reakcjami w sensie kinetycznym. Pojęcie łańcucha polimerowego nie ma tutaj żadnego związku z typem reakcji. Sens kinetyczny jest natomiast taki, że cząsteczka polimeru powstaje w kilku etapach, z których pierwszy stanowi reakcja startu łańcucha kinetycznego, w drugim następuje duża liczba identycznych i bardzo szybkich reakcji przyłączenia kolejnych cząsteczek monomeru (reakcja wzrostu), przerwanych w końcu przez reakcją zakończenia zarówno łańcucha polimerowego, jak i łańcucha kinetycznego. Po każdej jednostkowej reakcji wzrostu długość zdolnego do reakcji łańcucha polimerowego rośnie o jeden mer. Reakcje startu, wzrostu i zakończenia różnią się zarówno mechanizmem, jak i szybkością. Nawet przy niewielkim stopniu przereagowania w układzie reakcyjnym oprócz monomeru znajdują się już uformowane łańcuchy polimerowe o wysokim stopniu polimeryzacji.

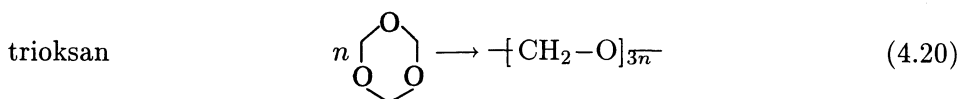
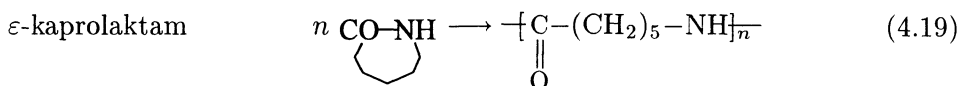
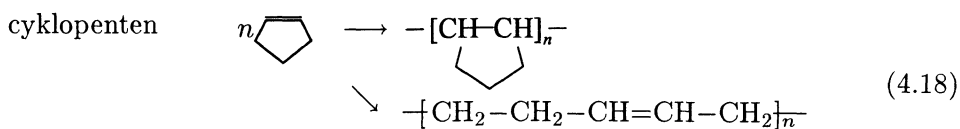
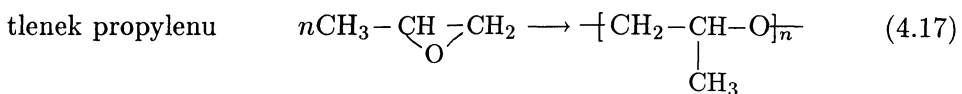
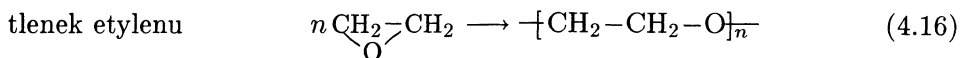
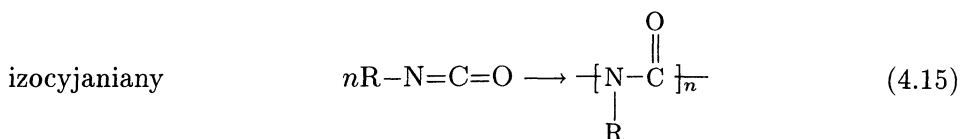
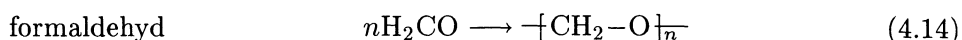
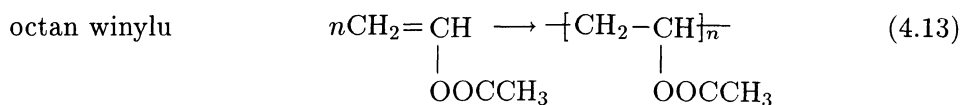
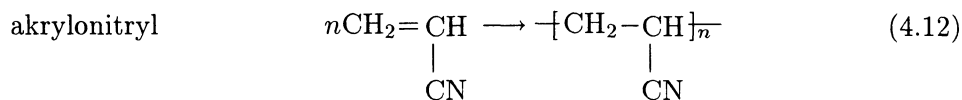
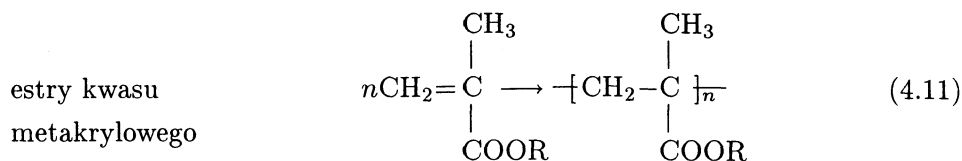
Polimeryzacje stopniowe charakteryzuje wyłącznie jeden typ reakcji, którą jest reakcja wzrostu. Nie ma tutaj żadnej różnicy pomiędzy startem, wzrostem i zakończeniem, gdyż zarówno start, jak i zakończenie mają ten sam charakter co reakcja wzrostu, która w stosunku do reakcji łańcuchowych przebiega o wiele wolniej. Gotowe makrocząsteczki o wysokim stopniu polimeryzacji uzyskuje się dopiero przy bardzo wysokich stopniach przereagowania, co wynika z faktu, że w reakcji biorą udział wszystkie cząsteczki monomeru łączące się najpierw w dimery, następnie trimery i tetramery itd., aż w końcu uzyskuje się wysokocząsteczkowe polimery.



Rys. 4.1. Zależność stopnia polimeryzacji od stopnia konwersji dla polimeryzacji łańcuchowej (krzywa 1) i stopniowej (krzywa 2)

Porównanie przebiegu polimeryzacji łańcuchowej i stopniowej przedstawia rys. 4.1. Na wykresie przedstawiono zależność stopnia polimeryzacji od stopnia przereagowania. Polimeryzacji łańcuchowej ulegają najczęściej monomery reagujące z otwarciem wiązania podwójnego lub potrójnego, a także z otwarciem pierścienia. Do monomerów z wiązaniem podwójnym lub potrójnym należą olefiny, dieny, związki winylowe oraz aldehydy, ketony, tioketony, nityle, związki azowe, zasady Schiffa, SO_2 , diazoalkany, izocyjaniany i inne. Jak więc widzimy, monomery z tej grupy mogą mieć wiązanie wielokrotne węgiel-węgiel, węgiel-heteroatom oraz heteroatom-heteroatom. Grupę monomerów cyklicznych tworzą między innymi cykloalkany i cykloalkeny, cykliczne etery, laktamy, laktony, dioksolany i wiele innych. Poniżej wymieniono szereg znanych monomerów ulegających polimeryzacji łańcuchowej:

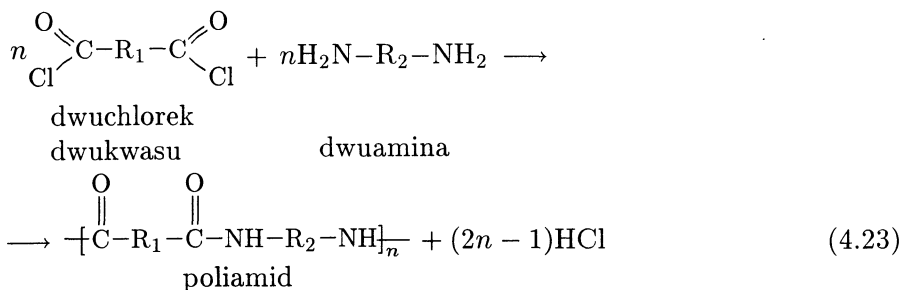
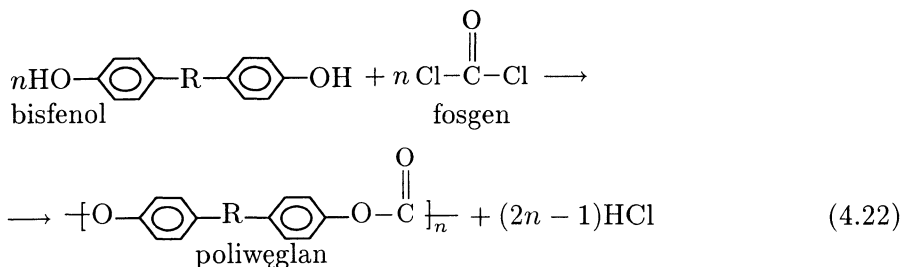
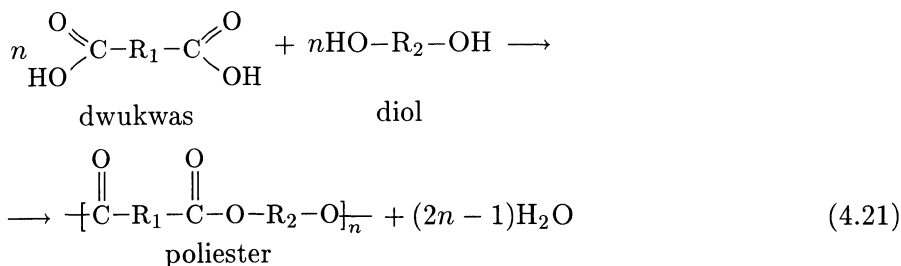


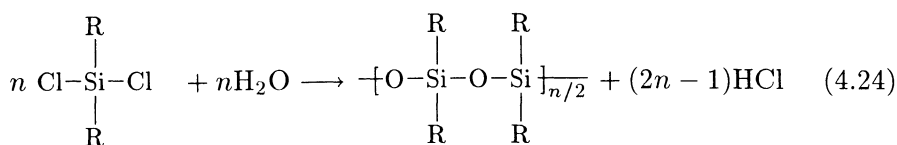


Są to jedynie nieliczne przykłady z olbrzymiej palety monomerów polimeryzujących wg modelu kinetycznego reakcji łańcuchowych.

Polimeryzacje stopniowe obejmują dwie podgrupy polireakcji: polikondensacje i poliaddycje. Są to reakcje przebiegające z udziałem monomerów dwufunkcyjnych, przy czym najczęściej są to kopolimeryzacje, tzn. w każdej z nich biorą udział dwa typy monomerów. Różnica pomiędzy polikondensacją i poliaddycją polega na tym, że w pierwszej z wymienionych polireakcji wzrostowi łańcucha polimerowego towarzyszy wydzielanie małych cząsteczkowych produktów kondensacji, których odprowadzanie z układu reakcyjnego jest warunkiem niezbędnym postępu reakcji. W przypadku poliaddycji taki warunek nie występuje i reakcja może zachodzić nawet samorzutnie. Wśród znanych polireakcji stopniowych zdecydowanie więcej jest polikondensacji. Dotyczy to również polireakcji o znaczeniu przemysłowym. Poniżej wymieniono kilka najbardziej znanych układów monomerów ulegających polikondensacji i poliaddycji.

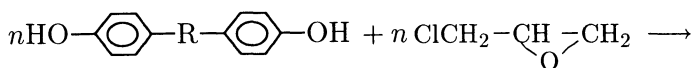
Polikondensacje





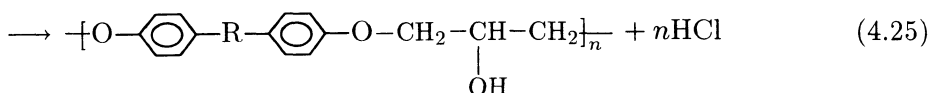
dwuchlorosilan

liniowy silikon



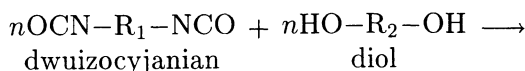
bisfenol

epichlorohydryna



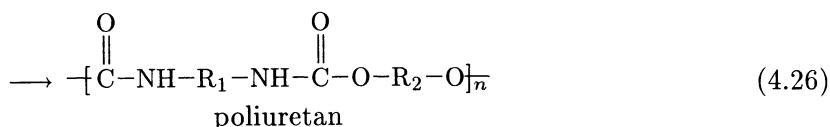
żywica epoksydowa

Poliaddycje

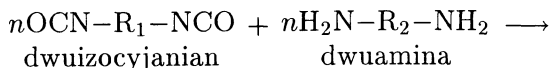


dwuizocyjanian

diol

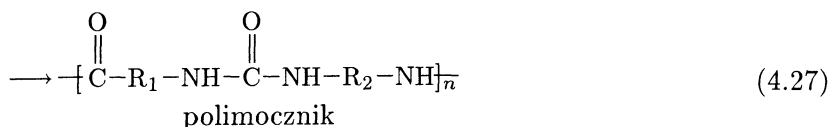


poliuretan



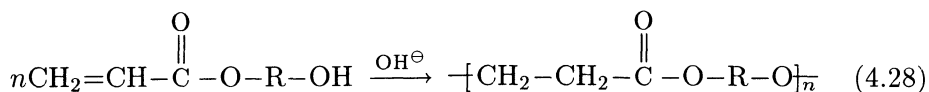
dwuizocyjanian

dwuamina



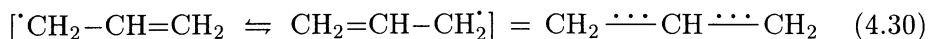
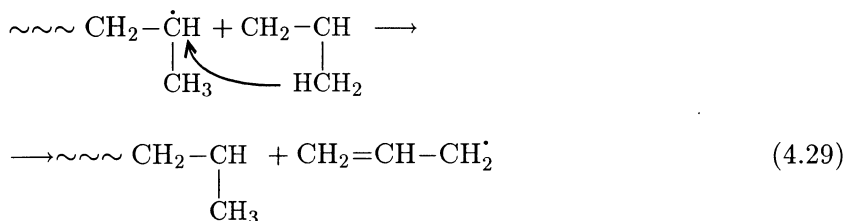
polimocznik

Reakcje polikondensacji przebiegają również przy udziale monomerów jednego typu z dwoma różnymi grupami funkcyjnymi, np. poliestry można otrzymywać z kwasów, a poliamidy z aminokwasów zawierających więcej niż 7 atomów węgla w cząsteczce. Istnieją również analogiczne monomery ulegające poliaddycji, pozbawione jednak większego znaczenia użytkowego, jak np. monoestry kwasu akrylowego i dioli polimeryzujące wg mechanizmu addycji Michaela:



4.2.2. Polimeryzacje łańcuchowe

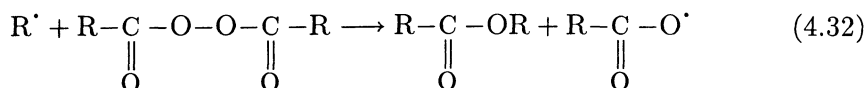
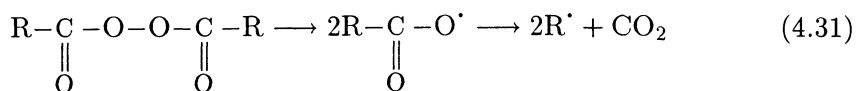
Polimeryzacje łańcuchowe mogą przebiegać według mechanizmu rodnikowego, anionowego, kationowego oraz koordynacyjnego. Rodzaj mechanizmu zależy od własności chemicznych monomeru oraz użytego inicjatora. Najlepiej poznane i najbardziej rozpowszechnione są polimeryzacje rodnikowe, którym ulegają monomery z wiązaniami podwójnymi węgiel-węgiel. Do najbardziej znanych należą: etylen, butadien, styren, chlorek winylu, akrylonitryl, estry kwasu akrylowego i metakrylowego, czterofluoroetylen, octan winylu oraz wiele innych. Dany monomer polimeryzuje rodnikowo tym chętniej, im mniejsza jest energia aktywacji reakcji startu i wzrostu łańcucha oraz im bardziej bogaty w energię – a zatem gorzej stabilizowany rezonansowo – jest powstający z tego monomeru rodnik. Z etylenu, przykładowo, powstają bardzo reaktywne rodniki, jednakże energia aktywacji startu polimeryzacji jest również bardzo duża. Ponieważ jest to zarazem monomer gazowy o niskiej temperaturze wrzenia $t_w = -103,7^\circ\text{C}$, jego polimeryzacja rodnikowa jest możliwa do przeprowadzenia dopiero przy ciśnieniach $p > 1200$ atn i temperaturze $t = 200^\circ\text{C}$. Rola podstawników w monomerach jest różnorodna. Z jednej strony podstawnik ma wpływ na stabilizację rezonansową powstającego z niego rodnika, z drugiej zaś efekty indukcyjne powodują polaryzację wiązania podwójnego i obniżenie energii aktywacji reakcji startu i wzrostu. Duży wpływ, szczególnie przy wyżej podstawionych pochodnych etylenu, ma zawada przestrzenna podstawnika. Homopolimeryzacja 1,2-di- i wyżej podstawionych etylenów jest w zasadzie niemożliwa, jeżeli objętość podstawników jest większa niż atomu fluoru. Podstawniki alkilowe (np. w propylenie) powodują natomiast bardzo silny wzrost tendencji do występowania rodnikowego przeniesienia wodoru z monomeru na rodnik alkilowy, co w konsekwencji prowadzi do powstania rodnika allilowego o bardzo dobrej stabilizacji rezonansowej:



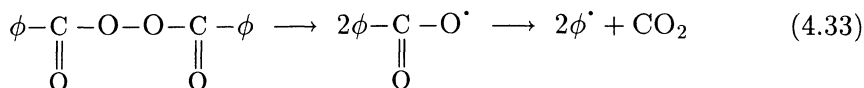
Zgodnie z przedstawionym powyżej mechanizmem, takie monomery, jak: propylen, 1-buten, 2-buten, izo-buten, winylocykloheksan, cyklopenten oraz

nieskoniugowane dieny, np. 1,4-pentadien, można uznać za niezdolne do homopolimeryzacji rodnikowej, gdyż nawet w ekstremalnych warunkach (wysokie temperatury i ciśnienia) próby ich polimeryzacji prowadzą co najwyżej do powstania krótkich oligomerycznych łańcuchów. W przypadku tych monomerów występuje efekt autoinhibicji polimeryzacji [2].

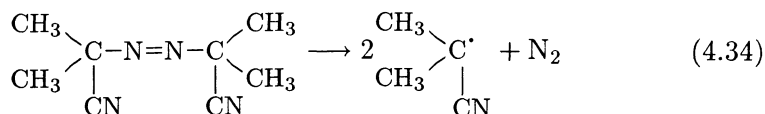
Inicjatorami polimeryzacji wolnorodnikowej mogą być związki chemiczne lub ich kombinacje, które w wyniku reakcji chemicznej (rozpad termiczny, reakcja redoks i inne) dostarczają wysokoenergetycznych rodników o krótkim czasie życia i słabej stabilizacji rezonansowej lub nawet rezonansowo niestabilizowanych. Najbardziej znane i rozpowszechnione są inicjatory ulegające rozpadowi termicznemu. Wśród nich wymienić należy dwualkilo- i dwuarylonadtlenki, hydronadtlenki, nadtlenodwuwęglany, estry kwasów nadtlenowych, sulfonyloacetylonadtlenki, związki azowe, a z nieorganicznych, rozpuszczalnych w wodzie nadsiarczany (sodu, potasu, amonu) i nadtlenek wodoru. Termiczny rozpad nadtlenków polega na homolitycznym rozerwaniu wiązania $-O-O-$, na który nakłada się jednak szereg reakcji następujących [4]:



Jeden z najbardziej znanych inicjatorów nadtlenkowych – nadtlenek benzoylu – rozpada się zatem wg powyższych reakcji do rodników benzoylowych i fenylowych, z których obydwa zdolne są do zainicjowania reakcji polimeryzacji:

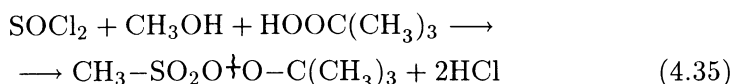


Inny znany inicjator z grupy związków azotowych, czyli dwunitryl kwasu α , α' -azodiizomasłowego (AIBN, znany również jako Porofor N), charakteryzuje się natomiast czysto monocząsteczkowym rozpadem z wydzieleniem azotu:



Ciekawym przykładem inicjatora nadtlenkowego, ulegającego rozpadowi w temperaturze poniżej 0°C jest ester tert-butyłowy kwasu metylonadtleno-

sulfonowego. Ze względu na swoje własności jest on wytwarzany bezpośrednio w środowisku reakcji polimeryzacji:

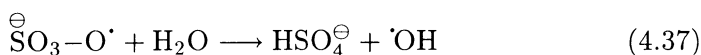


Przemysłowe znaczenie tych inicjatorów jest jednak niewielkie.

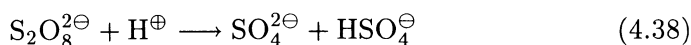
Wspomniane uprzednio nadsiarczany rozpuszczalne w wodzie ulegają w środowisku alkalicznym monocząsteczkowemu rozpadowi termicznemu wg reakcji:



Aktywnymi rodnikami są jednak rodniki hydroksylowe będące produktami reakcji następującej z wodą:



W środowisku kwaśnym oprócz rozpadu termicznego zachodzi jeszcze bezużyteczny rozpad indukowany protonami:

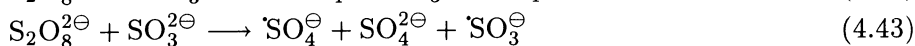
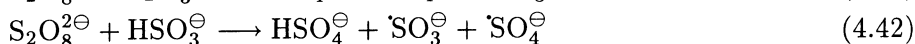
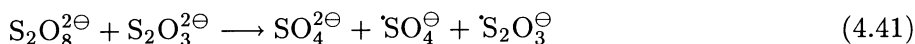


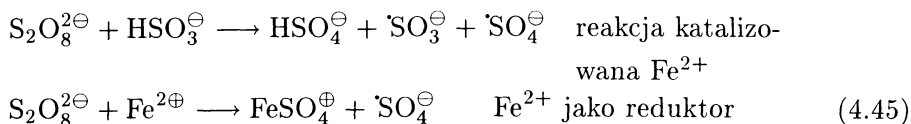
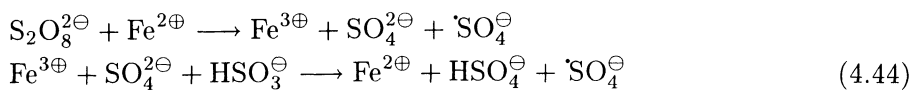
Nadtlenek wodoru ulega rozpadowi termicznemu dopiero w temperaturze 80°C wg reakcji:



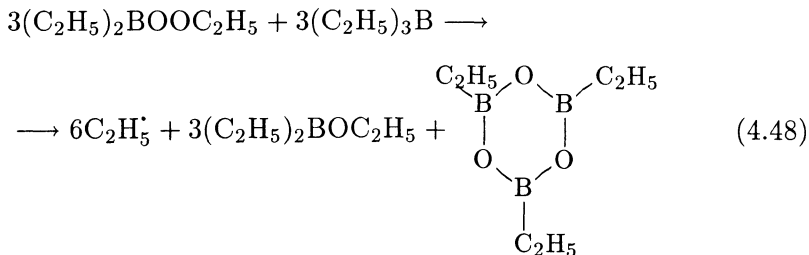
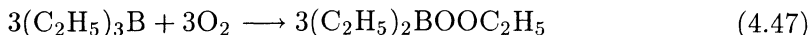
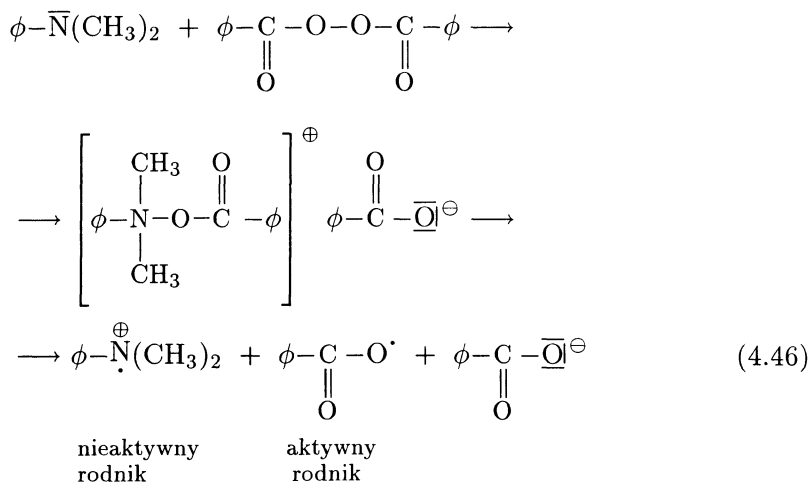
Ślady metali, szorstkie powierzchnie, drobiny kurzu katalizują jednak silnie wyżej wymienione reakcje i obniżają temperaturę rozpadu.

Dużą grupę ważnych technicznie inicjatorów stanowią układy redoks. Podobnie jak wspomniano wcześniej ester tert-butyłowy kwasu metylenad-tlenosulfonowego, mogą one inicjować polimeryzacje niskotemperaturowe, nawet poniżej 0°C. Dzięki temu można otrzymywać produkty o wyższym stopniu syndiotaktyczności, a także polimery mniej rozgałęzione. Układy redoks mogą być zarówno wodorozpuszczalne, jak i rozpuszczalne w monomerach. W układach wodorozpuszczalnych rolę utleniacza pełnią na ogół nadsiarczany lub nadtlenek wodoru, natomiast jako reduktory występują siarczany, wodorosiarczany, tiosiarczany. Reakcje inicjacji redoks mogą również przebiegać przy udziale jonów metali ciężkich, pełniących bądź to rolę katalizatorów, bądź też – na niższym stopniu utlenienia – rolę reduktorów. Mechanizm tych reakcji jest bardzo prosty:





Utleniaczami w układach redoks rozpuszczalnych w monomerach są najczęściej hydronadtlenki, nadtlenki acylowe i ewentualnie tlen, natomiast rolę reduktorów mogą pełnić α -ketole, łatwo enolizujące ketozwiązki, kwasy sulfonowe, tiofenole, fenylohydrazyna, trzeciorzędowe aminy, związki metaloorganiczne. Poniżej przedstawiono przykłady reakcji nadtlenku benzoilu z dwumetyloaniliną oraz tlenu z trójetyloborem.



Z innych metod inicjacji polimeryzacji rodnikowej wymienić jeszcze należy inicjowanie termiczne, promieniami UV oraz α , β , γ , a także metody

elektrochemiczne i mechaniczne. Znaczenie technologiczne ma jedynie inicjowanie termiczne o niewyjaśnionym do końca i prawdopodobnie zróżnicowanym mechanizmie reakcji oraz inicjacja za pomocą promieni γ (sieciowanie powłok lakierniczych).

Kinetyczny model polimeryzacji rodnikowej tworzy kilka reakcji stanowiących jej poszczególne etapy.

Reakcja startu:



gdzie: R^{\cdot} – rodnik wywołujący polimeryzację, M – cząsteczka monomeru.

Reakcję tę można zapisać równaniem:

$$v_{st} = \frac{+d[R-M^{\cdot}]}{d\tau} \quad (4.50)$$

Szybkość tej reakcji jest określona przez znacznie wolniejszą reakcję rozpadu inicjatora dostarczającą rodników R^{\cdot} . Przy założeniu monocząsteczkowego rozpadu inicjatora z jednej jego cząsteczki można uzyskać dwa rodniki R^{\cdot} . Zarazem jednak nie wszystkie wytworzone rodniki biorą udział w polimeryzacji. Konieczne staje się zatem wprowadzenie współczynnika wydajności rodników f , który stanowi stosunek liczby rodników wykorzystanych w polimeryzacji do całkowitej liczby wytworzonych rodników. A zatem równanie (4.50) można przekształcić do postaci:

$$v_{st} = 2fv_r = 2fk_r[I] \quad (4.51)$$

gdzie: v_r – szybkość rozpadu inicjatora, k_r – stała szybkości rozpadu inicjatora, $[I]$ – stężenie inicjatora.

Reakcja wzrostu łańcucha:



Przy założeniu, że aktywność rodnika $R-M-M^{\cdot}$ jest taka sama jak rodników $R-(M)_n-M^{\cdot}$ o zróżnicowanej liczbie n , można wprowadzić w ich miejsce ogólny symbol makrorodnika P^{\cdot} i napisać powyższą reakcję w postaci:



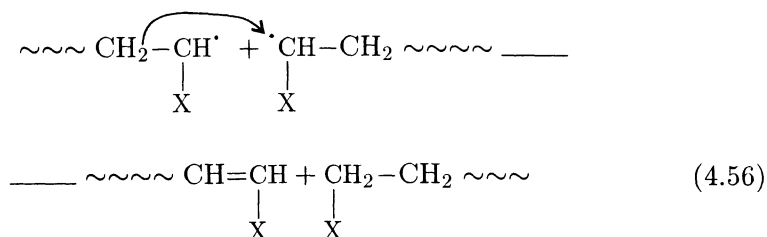
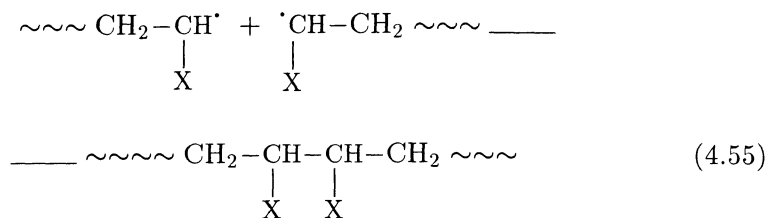
Odpowiednie równanie kinetyczne będzie wyglądać następująco:

$$v_w = -\frac{d[M]}{d\tau} = k_w[P^{\cdot}][M] \quad (4.54)$$

gdzie: $[M]$ – stężenie monomeru, k_w – stała szybkości wzrostu łańcucha, $[P^{\cdot}]$ – stężenie makrorodników P^{\cdot} .

Reakcja zakończenia łańcucha

Reakcja ta może zachodzić na drodze rekombinacji lub dysproporcjonowania dwóch rodników:



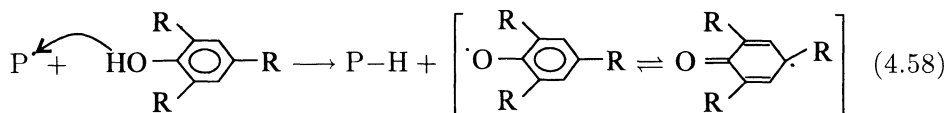
Jak widzimy, reakcja rekombinacji wpływa na zwiększenie stopnia polimeryzacji i ciężaru cząsteczkowego polimeru. Udział obydwóch reakcji w zakończeniu łańcucha zależy silnie od temperatury reakcji. Ponieważ reakcja dysproporcjonowania charakteryzuje się wyższą energią aktywacji od reakcji rekombinacji, więc jej udział rośnie wraz z temperaturą. Obydwie reakcje są dwucząsteczkowe i można je opisać równaniem:

$$\begin{aligned} v_z &= -\frac{d[\text{P}^{\cdot}]}{d\tau} = v_{z,rek} + v_{z,dysp} = \\ &= 2k_{z,rek}[\text{P}^{\cdot}]^2 + 2k_{z,dysp}[\text{P}^{\cdot}]^2 = 2k_z[\text{P}^{\cdot}]^2 \end{aligned} \quad (4.57)$$

gdzie: $v_{z,rek}$ – szybkość zakończenia łańcucha przez rekombinację, $v_{z,dysp}$ – szybkość zakończenia łańcucha przez dysproporcjonowanie, $k_{z,rek}$ – stała szybkości reakcji zakończenia łańcucha przez rekombinację, $k_{z,dysp}$ – stała szybkości reakcji zakończenia łańcucha przez dysproporcjonowanie, k_z – sumaryczna stała szybkości zakończenia łańcucha.

Reakcję zakończenia łańcucha można również wywołać w sposób sztuczny przez dodanie tzw. inhibitorów polimeryzacji, działających w dwojaki sposób. Do pierwszej grupy inhibitorów należą stabilne, nieaktywne rodniki wchodzące w reakcję rekombinacji z aktywnymi rodnikami powstałymi z monomerów. Jako przykłady mogą służyć: dwufenylopi krylohydrazyl (czyli tzw. DFPH – wzorec w spektroskopii EPR), tlenek azotu, para-podstawione rodniki trójfenylometylowe itp. Drugą grupę stanowią związki chemiczne,

które w reakcji z rodnikiem P' tworzą nowy nieaktywny rodnik o dobrej stabilizacji rezonansowej. Przykładem takiego działania może być reakcja z udziałem alkilofenoli:



Oprócz alkilofenoli do inhibitorów tej grupy należą między innymi: p-benzochinon, chloranil, nitrozwiazki aromatyczne, błękit metylenowy, tio-karbaminiany, aminy i wiele innych. Inhibitory polimeryzacji znajdują zastosowanie zarówno do zatrzymywania polimeryzacji, jak i jej zapobiegania w czasie składowania i transportu monomerów.

Reakcje przeniesienia łańcucha

Oprócz wymienionych wcześniej reakcji istotną rolę w polimeryzacji odgrywają tzw. reakcje przeniesienia łańcucha, w czasie których następuje zakończenie łańcucha polimerowego bez jednoczesnego zakończenia łańcucha kinetycznego. Mechanizm tych reakcji polega na przeniesieniu z obojętnej cząsteczki A-X rodnikowego elementu X (najczęściej X = H', Cl', Br') na makrorodnik P':



Otrzymujemy zatem zakończony łańcuch polimerowy P-X, natomiast A' kontynuuje łańcuch kinetyczny przez przyłączenie następnej cząsteczki monomeru:



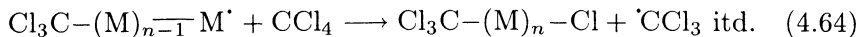
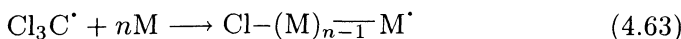
Przeniesienie łańcucha można opisać równaniem kinetycznym:

$$v_p = -\frac{d[A-X]}{d\tau} = k_p[A-X][P'] \quad (4.61)$$

gdzie: [A-X] - stężenie czynnika przenoszącego łańcuch, k_p - stała reakcji przeniesienia łańcucha.

Reakcje te są konkurencyjne w stosunku do reakcji wzrostu łańcucha i mają duży wpływ na wielkość ciężaru cząsteczkowego polimeru. Mogą one zachodzić przy udziale wszystkich składników mieszaniny reakcyjnej, tzn. przeniesienie łańcucha może następować na inicjatorze, monomerze, rozpuszczalniku, polimerze oraz na związkach chemicznych stanowiących dodatki do polimeryzacji. Polimeryzacje z użyciem rozpuszczalników o bardzo dużej zdolności przenoszenia łańcucha określamy jako telomeryzacje, a rozpuszczalniki te noszą nazwę telogenów. Niskocząsteczkowe, najczęściej ciekłe produkty polimeryzacji nazywają się wówczas telomerami. Przykładem takiego rozpuszczalnika jest czterochlorek węgla:

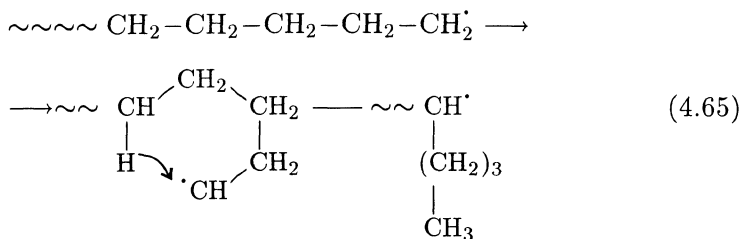




W przypadku zastosowania CCl_4 w charakterze telogenu końce łańcucha otrzymanywanych telomerów będą zawierały Cl .

Telogeny, a także inne związki chemiczne o bardzo wysokiej zdolności do reakcji przeniesienia łańcucha (np. alifatyczne merkaptany) można stosować w minimalnych ilościach jako regulatory ciężaru cząsteczkowego polimerów.

Reakcje wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia łańcucha na polimer są odpowiedzialne za powstawanie rozgałęzień:



Znając wszystkie cząsteczkowe reakcje zachodzące w czasie polimeryzacji, możemy sformułować równanie kinetyczne dla szybkości polimeryzacji. Posłużymy nam do tego zasada równowagi kinetycznej Bodensteina, która głosi, że stężenie rodników P^\bullet dostarczanych przez reakcje startu już po kilku sekundach osiąga stałą wartość $[\text{P}^\bullet]$, ponieważ szybkość tworzenia rodników v_{st} jest równoważna szybkości ich zaniku przez reakcje zakończenia łańcucha v_z . Stąd:

$$v_{st} = v_z \quad (4.66)$$

$$2fk_r[\text{I}] = 2k_z[\text{P}^\bullet]^2 \quad (4.67)$$

$$[\text{P}^\bullet] = \left(\frac{fk_r[\text{I}]}{k_z} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.68)$$

Przy założeniu, że reaktywność rodników P^\bullet i tym samym k_w , k_z i k_p są niezależne od długości makrorodnika oraz, że zużycie monomeru odbywa się wyłącznie przez reakcję wzrostu (pomijając zużycie monomeru na reakcję startu), możemy napisać:

$$-\frac{d[\text{M}]}{d\tau} = v_w = v_{pol} = k_w[\text{M}][\text{P}^\bullet] \quad (4.69)$$

gdzie: v_{pol} – szybkość polimeryzacji brutto.

Po wprowadzeniu wyrażenia na $[P^*]$ otrzymujemy zatem:

$$v_{pol} = \frac{k_w k_r^{\frac{1}{2}} f^{\frac{1}{2}}}{k_z^{\frac{1}{2}}} [M][I]^{\frac{1}{2}} = k_{pol} [M][I]^{\frac{1}{2}} \quad (4.70)$$

gdzie: k_{pol} – stała szybkość polimeryzacji.

A zatem szybkość polimeryzacji rodnikowej jest pierwszego rzędu w stosunku do monomeru oraz rzędu połówkowego w stosunku do inicjatora.

Polimeryzacje łańcuchowe mogą również przebiegać wg mechanizmu anionowego, kationowego i koordynacyjnego. Kinetyka tych reakcji nie jest tak jednoznacznie opisana jak w przypadku polimeryzacji rodnikowych i zależy od bardzo wielu czynników, takich jak rodzaj inicjatora, rozpuszczalnika, efekty solwatacji i asocjacji, a również temperatura. Dlatego też w dalszych rozważaniach pominiemy opis kinetyczny tych reakcji.

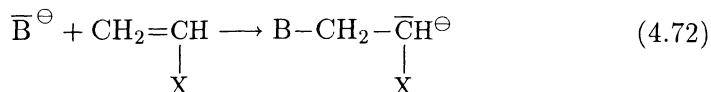
Polimeryzacji anionowej ulegają monomery winylowe zawierające podstawniki obdarzone ujemnym efektem indukcyjnym ($-I$), monomery heterocykliczne oraz zawierające wiązanie podwójne heteroatom-węgiel. Wśród popularnych monomerów winylowych należy wymienić akrylonitryl, nitroetylen, estry akrylowe i metakrylowe, halogenki winylu, butadien, styren. Im silniejszy efekt indukcyjny, czyli im silniej podstawnik ściąga z wiązania podwójnego elektrony, tym łatwiej monomer polimeryzuje anionowo.

Inicjatorami polimeryzacji anionowej są związki zasadowe o różnej mocy. W zależności od skłonności monomeru do polimeryzacji konieczne jest zastosowanie jako inicjatora mocniejszych lub silniejszych zasad. Do zainicjowania polimeryzacji styrenu lub butadienu (słaby efekt ujemny podstawnika) potrzebne są bardzo silne zasady, np. amidki metali alkalicznych lub związki metaloorganiczne $R-Me$ -alifatyczne lub aromatyczne – metali I i II grupy układu okresowego (np. butylolit, fenylsód itp). Ponadto jako inicjatory znajdują zastosowanie alkoholany i enolany metali alkalicznych, zasady amoniowe i wodorotlenki metali alkalicznych oraz związki typu zasad Lewisa (alkohole, aminy). Te ostatnie wywołują wyłącznie polimeryzacje monomerów o bardzo silnej skłonności do polimeryzacji anionowej, np. nitroetyleny, cyjanku winylidenu, cyjanoakrylanów. Monomery te znajdują zastosowanie jako szybko działające kleje (cyjanopan). Dla czysto anionowego mechanizmu (polarne rozpuszczalniki, dysocjacja inicjatora) polimeryzacje anionowe przebiegają wg następującego schematu:

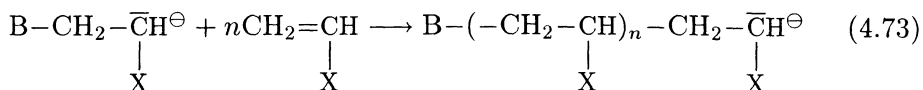
– dysocjacja inicjatora



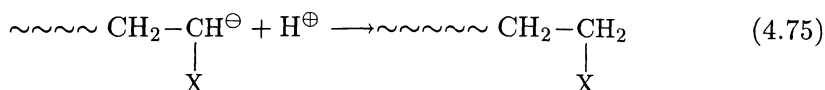
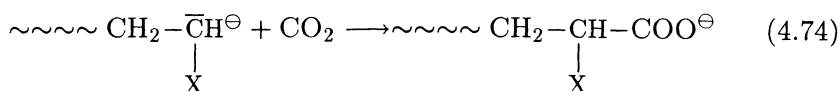
- start



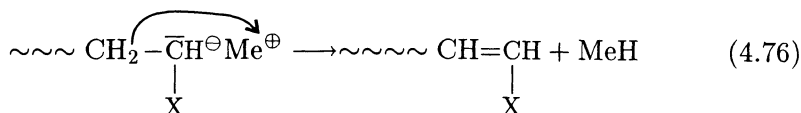
- wzrost łańcucha



Reakcje zakończenia łańcucha typu rekombinacji lub dysproporcjonowania w polimeryzacji anionowej nie występują. Są one spowodowane najczęściej przez zanieczyszczenia związkami protonodonorowymi lub innymi, wchodzącymi w reakcję z bardzo silnie nukleofilowym karboanionem:

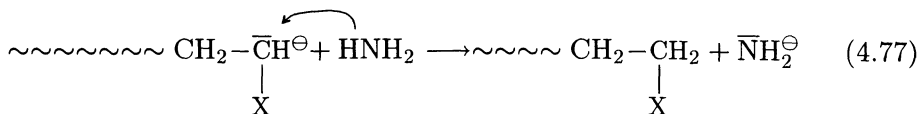


Dlatego też polimeryzacje anionowe w środowisku pozbawionym zanieczyszczeń noszą często charakter „żywej polimeryzacji” (*living polymerization*), tzn. biegnącej bez reakcji zakończenia aż do wyczerpania monomeru i wznowianej po dodaniu świeżej jego porcji. Reakcje przeniesienia łańcucha występują najczęściej w wyniku β -przeniesienia jonu wodorkowego:



gdzie: Me^{\oplus} – kation metalu alkalicznego.

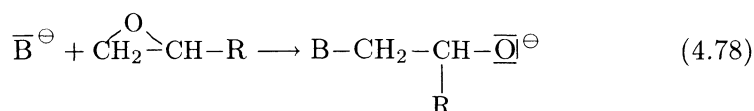
Znana jest również reakcja przeniesienia na rozpuszczalnik dla polimeryzacji w ciekłym amoniaku inicjowanej amidkiem metalu alkalicznego:



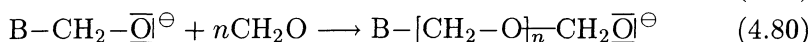
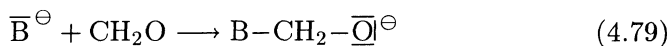
Polimeryzacje anionowe w rozpuszczalnikach niepolarnych lub słabo polarnych, w których nie występuje dysocjacja inicjatora, biegną wg tzw. mechanizmu pseudoanionowego bez udziału wolnych jonów. Są one bardziej

złożone, a sam mechanizm oparty jest na tworzeniu kompleksów przejściowych π pomiędzy metalami alkalicznymi i monomerami. Mechanizm ten może ulegać zmianom w zależności od warunków polimeryzacji.

Do monomerów heterocyklicznych o anionowym mechanizmie polimeryzacji zaliczyć można między innymi związki epoksydowe, laktony i laktamy. Również i w tym przypadku mechanizm reakcji może ulegać zmianie w zależności od typu monomeru, a nawet w obrębie grupy monomerów tego samego typu. Wspólną cechą tych polimeryzacji jest otwieranie pierścienia z wytwarzaniem anionu na heteroatomie, czego przykładem może być polimeryzacja związków epoksydowych:



Monomery zawierające wiązanie podwójne węgiel-heteroatom również ulegają polimeryzacji anionowej. Mogą to być aldehydy, ketony, tioketony, izocyjaniany, zasady Schiffa i inne. Wyżej wymienione monomery polimeryzują w sposób zbliżony do monomerów winylowych, tak jak w przypadku formaldehydu:

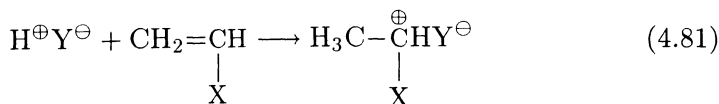


Przemysłowe znaczenie polimeryzacji anionowych jest niewielkie. Dużo częściej w technologii tworzyw sztucznych wykorzystywane są polimeryzacje biegnące wg mechanizmu kationowego. Politlenek etylenu, poliizobuten są cenionymi polimerami wytwarzanymi w przemyśle w skali średniotonażowej.

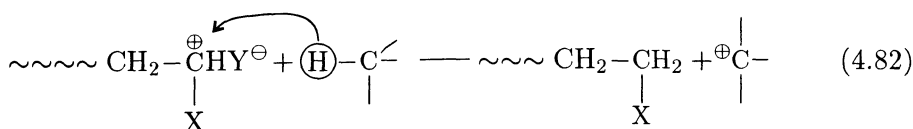
Polimeryzacji kationowej ulegają monomery winylowe o podstawnikach obdarzonych efektem +I lub efektem mezomerycznym +M. Mogą to być zatem takie monomery, jak izo-buten, alkilowinyloetery, izopren, butadien, styren. Według mechanizmu kationowego polimeryzują również cykliczne nienasycone węglowodory (cyklopentadien, inden, pinen) oraz monomery z wiązaniami podwójnymi węgiel-heteroatom (aldehydy, tioketony) i związki heterocykliczne (trioksan, epoksydy, cykliczne iminy, laktamy, laktony).

Inicjatorami polimeryzacji kationowej mogą być silne kwasy protonowe, kwasy Lewisa (AlCl_3 , BF_3 , TiCl_4 i inne), karbokationy (kation tropylowy, trójfenylokarbokation), a nawet jod i jego halogenki (chlorek jodu, bromek jodu). W silnie polarnych rozpuszczalnikach mechanizm polimeryzacji monomerów winylowych zakłada jonową strukturę inicjatora $\text{H}^{\oplus}\text{Y}^{\ominus}$, w którym

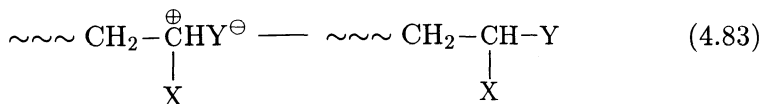
czynnikiem inicjującym polimeryzację jest kation:



Również kwasy Lewisa przechodzą w postać kwasów protonowych, co wiąże się z obecnością w układzie reakcyjnym śladowych ilości kokatalizatora, którym może być woda, alkohol lub kwas protonowy. AlCl_3 reaguje np. z wodą do kwasu $\text{H}^+[\text{AlCl}_3\text{OH}]^-$. Reakcja wzrostu łańcucha polega na kolejnych przyłączeniach cząsteczek monomeru do rosnącego karbokationu. Reakcje przeniesienia występują w polimeryzacji kationowej często, przy czym wiążą się one na ogół z przeniesieniem jonu wodorkowego H^{\oplus} z monomeru, rozpuszczalnika lub polimeru na karbokation według schematu:



Reakcja zakończenia łańcucha nie jest do dzisiaj całkowicie jasna i polega prawdopodobnie na dezaktywacji karbokationu:



W sposób sztuczny można ją wywołać przez dodanie związków zasadowych.

W rzeczywistości mechanizm polimeryzacji kationowej jest z reguły znacznie bardziej złożony, często występuje bez udziału wolnych jonów, a zatem ma charakter pseudokationowy. Również polimeryzacje monomerów zawierających wiązanie podwójne węgiel-heteroatom oraz monomery cykliczne i heterocykliczne przebiegają według złożonych i zróżnicowanych mechanizmów.

Ostatnią grupę polimeryzacji łańcuchowych o wielkim znaczeniu przemysłowym stanowią polireakcje o mechanizmie koordynacyjnym [9, 10]. Ich początek wiąże się z odkryciem przez Zieglera w roku 1955 aktywnego katalizatora olefin złożonego z $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ i TiCl_4 , który umożliwił bezciśnieniową polimeryzację etyleny. Prace Natty nad polimeryzacją innych α -olefin i odkrycie stereospecyficznego działania tych katalizatorów spowodowały, że mówimy dzisiaj o katalizatorach Zieglera-Natty, za które obydwaj uczeni otrzymali nagrodę Nobla. Dzięki tym katalizatorom możliwe jest otrzymywanie izo- i syndiotaktycznych poliolefin oraz polidienów o wysokim udziale bardzo pożądanej struktury 1,4-cis. Również cykloalkeny polimeryzują w obecno-

ści wyżej wymienionych katalizatorów zarówno z otwarciem pierścienia, jak i jego zachowaniem. Do momentu ich odkrycia szereg olefin i cykloolefin uchodziło za niezdolne do homopolimeryzacji, między innymi propylen.

Katalizatory polimeryzacji koordynacyjnej Zieglera-Natty stanowią kombinację związków metaloorganicznych metali I–III głównej grupy układu okresowego oraz soli (najczęściej halogenków) metali przejściowych o niecałkowicie wypełnionych orbitalach d. Do polimeryzacji α -olefin nadają się głównie związki tytanu, wanadu i chromu. Związki niklu i kobaltu znajdują zastosowanie do stereospecyficznych polimeryzacji dienów (butadien, izopren). W polimeryzacji cykloolefin przebiegających z otwarciem pierścienia obok tytanu stosowany jest również molibden i wolfram, natomiast dla zachowania pierścienia należy zastosować związki wanadu i chromu. Obecnie znanych jest co najmniej kilkaset kombinacji związków metaloorganicznych i związków metali przejściowych. Znajdują zastosowanie zarówno homogeniczne, jak i heterogeniczne układy katalityczne. Opracowano również wiele modyfikacji z udziałem innych związków. Wśród związków metaloorganicznych najczęściej stosowane są związki glinu (AlEt_3 , AlEt_2Cl , AlEtCl_2 , $\text{Al}(\text{izo-Bu})_3$), cynku (ZnEt_2 , ZnEtCl), dwuetyloberyl, dwumetylo-kadm, fenylo- i butylolit, a także związki Grignarda. Związki metali przejściowych to głównie halogenki tytanu, wanadu, chromu, kobaltu, cyrkonu, molibdenu i wolframu, ale również tlenochlorki (VOCl_3), acetyloacetoniany [$\text{V}(\text{acac})_3$, $\text{Cr}(\text{acac})_3$] i nafteniany (kobaltu, niklu).

Mechanizm polimeryzacji zgodnie z aktualnym stanem wiedzy jest bardzo złożony. W największym skrócie można powiedzieć, że polega on na tworzeniu nietrwałego kompleksu metal przejściowy-olefina, który umożliwia otwarcie wiązania podwójnego.

4.2.3. Polimeryzacje stopniowe [5–8]

W przeciwieństwie do polimeryzacji łańcuchowych, mechanizmy polimeryzacji stopniowych są na ogół dobrze znane i dla typowych polikondensacji i poliaddycji mają jonowy charakter (kationowy lub anionowy). Ich omawianie nie jest celowe, gdyż są to te same mechanizmy, jakie znamy z chemii organicznej związków małowcząsteczkowych. Model kinetyczny tych reakcji można również odnieść do analogicznych reakcji estryfikacji, addycji, amonolizy itp. Na przykładzie polikondensacji dioli i kwasów dwukarbonsowych możemy zatem zbudować pewien ogólny schemat rozumowania.

Szybkość polikondensacji katalizowanej protonami H^+ opisuje równanie:

$$v_{pol} = k[H^+][-COOH][-OH] \quad (4.84)$$

gdzie: k – stała szybkości polikondensacji.

Ponieważ grupy $-COOH$ i $-OH$ występują w układzie reakcyjnym w takich samych ilościach, dlatego też:

$$[-COOH] = [-OH] = [X] \quad (4.85)$$

stąd:

$$v_{pol} = -\frac{d[X]}{d\tau} = k[H^+][X]^2 \quad (4.86)$$

Całkowanie w przedziale czasu od 0 do τ przy stałym stężeniu katalizatora daje następującą zależność:

$$\frac{1}{[X]_t} - \frac{1}{[X]_0} = k[H^+]\tau \quad (4.87)$$

Stopień przereagowania S definiujemy jako:

$$S = \frac{X_0 - X_t}{X_0} \quad (4.88)$$

stąd:

$$X_t = X_0(1 - S) \quad (4.89)$$

a zatem:

$$\frac{1}{1 - S} = 1 + k[H^+][X]_0\tau \quad (4.90)$$

Ponieważ zaś wyrażenie $1/(1 - S)$ dla reakcji stopniowych to nic innego jak stopień polimeryzacji \bar{P} , a zatem znając stałą szybkość k oraz stężenia $[H^+]$ i $[X]_0$ możemy obliczyć po czasie τ zarówno stopień przereagowania, jak i stopień polimeryzacji \bar{P} . Jeżeli reakcja przebiega bez udziału kwaśnego katalizatora, którego rolę przejmują własne protony kwasów karboksylowych, to równanie szybkości polimeryzacji przyjmie postać:

$$v_{pol} = k[X]^3 \quad (4.91)$$

Postępując wg przedstawionego powyżej schematu możemy sformułować równanie kinetyczne dla dowolnej polimeryzacji stopniowej.

4.3. METODY POLIMERYZACJI

Sposób przeprowadzania reakcji polimeryzacji zarówno w skali przemysłowej, jak i laboratoryjnej zależy głównie od mechanizmu polimeryzacji.

Najwięcej możliwości stwarza w tym względzie rodnikowa polimeryzacja łańcuchowa. Można ją przeprowadzać w masie (w bloku), w roztworze, w wodnej suspensji i w emulsji [4–8].

Polimeryzacja w masie może mieć charakter homogenny lub heterogenny. Przebiega ona jedynie przy udziale nierozcieńczonego monomeru oraz inicjatorów i ewentualnie dodatków. Charakteryzuje ją powstawanie polimerów o wysokim ciężarze cząsteczkowym i dużym stopniu czystości. Techniczne problemy stwarza niekiedy odprowadzanie ciepła reakcji. Homogenny charakter polimeryzacji występuje wówczas, gdy tworzący się polimer jest rozpuszczalny w monomerze. Według omawianej metody otrzymuje się w przemyśle polistyren, polietylen i jego kopolimery, polioctan winylu i polimetakrylan metylu (polimeryzacja homogenna), a także polichlorek winylu (polimeryzacja heterogenna – tworzący się polimer wypada z monomeru).

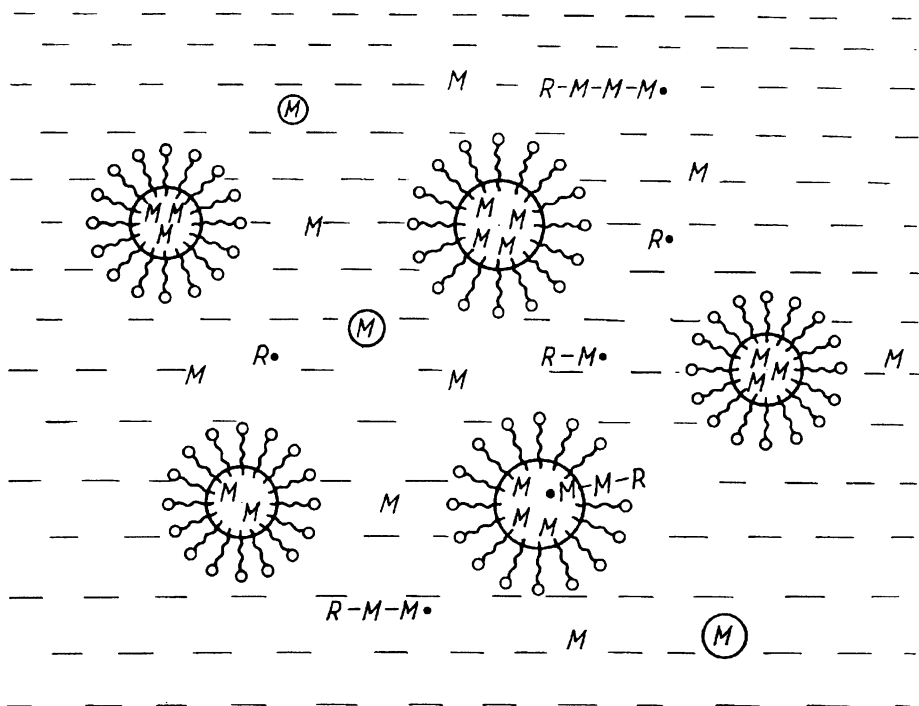
Polimeryzacje w roztworze mogą również przebiegać w fazie jednorodnej i niejednorodnej. Polimery rozpuszczalne w rozpuszczalnikach reakcyjnych służą najczęściej jako lakiery, kleje i środki impregnacyjne lub też wytwarzane są z nich włókna (polioctan winylu, poliakrylany, poliakrylonitryl). Ich ciężar cząsteczkowy jest niższy niż polimerów otrzymywanych poprzednio omawianą metodą. Polimeryzacje w roztworze, z którego wytrąca się powstający polimer, mają również zastosowanie przemysłowe (akrylonitryl w wodzie, kopolimer styrenu i bezwodnika maleinowego w benzenie), gdyż operacje oddzielania rozpuszczalnika od polimeru są proste i polegają jedynie na filtracji i suszeniu.

Polimeryzacja w wodnej suspensji, czyli polimeryzacja perełkowa, polega na tym, że nierozpuszczalny w wodzie monomer jest dyspergowany przez szybkie mieszanie do postaci małych kropelek zawierających rozpuszczony inicjator, który w wodzie nie jest rozpuszczalny. Tym samym ten typ polimeryzacji można porównać do metody polimeryzacji w masie (w bloku), gdyż polimeryzacja w wodnej suspensji jest w rzeczywistości polimeryzacją w dużej ilości mikrobloków. Dla zapobieżenia sklejanemu się perełek, których lepkość w miarę postępu reakcji rośnie, stosowane są tzw. koloidy ochronne w stężeniu 0,1–1% wag. w odniesieniu do wody. W tym charakterze znajdują zastosowanie rozpuszczalne w wodzie związki wielkocząsteczkowe (żelatyna, agar, pektyny, polialkohol winylowy, poliwinylpirolidon, kopolimery styrenu i kwasu maleinowego, propoksy- i etoksymetyloceluloza i inne) oraz nierozpuszczalne w wodzie drobno zmielone minerały (ziemia okrzemkowa, siarczan baru, bentonity, fosforan wapnia i inne). Wielkość perełek można regulować intensywnością mieszania i stężeniem koloidu ochronnego, przy czym im większa intensywność mieszania oraz stężenie koloidu, tym mniejsze otrzymuje się perełki.

Polimeryzacja perełkowa ma dużą wartość techniczną, gdyż umożliwia bezproblemowe odprowadzanie ciepła reakcji, polimery odznaczają się dużym ciężarem cząsteczkowym i przyjmują łatwą do konfekcjonowania postać. Według tej metody otrzymuje się polichlorek winylu, polistyren, polimetakrylany, teflon oraz usieciowane kopolimery styrenu i dwuwinylobenzenu. Jeżeli w styrenie przed polimeryzacją zostanie rozpuszczony lekki węglowodór (pentan, heksan), a reakcja zostanie przeprowadzona przy niewielkim nadciśnieniu, to otrzymane perełki będą również zawierały rozproszony węglowodór, który przy stapianiu będzie powodować spienianie polimeru (styropian). Średnica otrzymywanych perełek może się wahać od 50μ do 1 cm, a przy stężeniu koloidu ochronnego rzędu 4–5% można uzyskiwać zawiesiny o własnościach zbliżonych do lateksu (średnica cząstek rzędu 1μ).

Najbardziej złożona metoda przeprowadzania polimeryzacji rodnikowych polega na emulgowaniu monomeru w wodnej emulsji. Ten typ polimeryzacji, zwany polimeryzacją emulsyjną, stosuje się w celu otrzymania polimerowych emulsji z przeznaczeniem na kleje, farby emulsyjne, środki impregnujące lub w celu dobrego odprowadzania ciepła reakcji. W tym drugim przypadku otrzymane emulsje poddaje się koagulacji przez dodatek elektrolitów (sole, kwasy), metanolu lub przez wymrożenie. Istnieje też możliwość rozpylenia emulsji w wieżach suszarniczych, jednakże wówczas otrzymany polimer jest zanieczyszczony dodatkami do polimeryzacji. Polimeryzację emulsyjną przeprowadza się w ten sposób, że do wodnego roztworu emulgatora o stężeniu 0,2 do 3% wag. wprowadza się nierozpuszczalny w wodzie monomer, który przez intensywne mieszanie tworzy z wodą emulsję o wyglądzie mleka. Po dodaniu rozpuszczalnego w wodzie inicjatora polimeryzacji rodnikowej oraz związków buforujących wartość pH i – ewentualnie – regulatorów ciężaru cząsteczkowego rozpoczyna się polimeryzacja, której produktem jest polimerowa emulsja wodna zawierająca cząstki polimeru o średnicy $0,05\text{--}1\mu$, niewidoczne w mikroskopie optycznym. W przeciętnym układzie reakcyjnym 1 cm^3 emulsji zawiera około 10^{18} miceli, 10^{10} kropelek monomeru, a ponadto minimalna ilość monomeru jest rozpuszczona w wodzie. Rozpuszczony w wodzie inicjator wytwarza rodniki, które po przyłączeniu kilku cząsteczek monomeru absorbowane są przez micelle, gdzie kontynuowana jest polimeryzacja rodnikowa. Absorpcja rosnącego makrorodnika przez micellę, a nie przez mikrokropełkę monomeru wynika z różnicy stężeń, znacznie wyższych w przypadku miceli. Zasilanie miceli w kolejne porcje monomeru odbywa się na drodze dyfuzji z kropełek poprzez fazę wodną z rozpuszczonym monomerem. Liczba miceli, w których zachodzi reakcja polimeryzacji, bardzo szybko wzrasta. Rosnące makrorodniki powodują powiększanie wymiarów miceli, które dla pokrycia ich rosnących powierzchni potrzebują nowych cząsteczek emulgatora pobieranego z roztworu – również poprzez niszcze-

nie miceli, w których polimeryzacja nie została zainicjowana. Po pewnym czasie brakuje już nieaktywnych miceli, co przy stałym stężeniu monomeru w micelach reagujących (ciągła dyfuzja monomeru z kropelek) powoduje stałą szybkość polimeryzacji. Szybkość ta spada, gdy rezerwy monomeru z kropelek ulegną wyczerpaniu. Stężenie emulgatora musi być zawsze wyższe niż tzw. krytyczne stężenie miceli, gwarantujące przebieg polimeryzacji wewnątrz miceli, a nie wewnątrz mikrokropelek monomeru, który po spolimeryzowaniu nie byłby w stanie tworzyć stabilnych emulsji polimerowych. Obraz wodnej emulsji w czasie polimeryzacji przedstawia rys. 4.2.



Rys. 4.2. Poglądowy obraz emulsji w czasie polimeryzacji emulsyjnej

Jako inicjatory polimeryzacji emulsyjnej znajdują zastosowanie nadsiarczany sodu, potasu i amonu, nadtlenek wodoru, a także układy inicjujące typu redoks rozpuszczalne w wodzie. Ponieważ nadsiarczany oraz układy redoks wytwarzają rodniki zmieniając równocześnie pH roztworu (następuje zakwaszenie), więc zachodzi często konieczność buforowania emulsji do odczynu lekko zasadowego.

Polimeryzacja emulsyjna wymaga również stosowania emulgatorów, którymi mogą być alkaliczne sole kwasów palmitynowego, stearynowego i oleinowego oraz kwasów alkilosulfonowych i alkiloarylosulfonowych. Znajdują również zastosowanie alkaliczne sole półestrów kwasów ftalowego i bursztynowego z długimi alkoholami. Wymienione sole należą do grupy emulgatorów anionoaktywnych. Emulgatory niejonowe, do których należą produkty addycji tlenu etylenu do alkilofenoli i alkoholi tłuszczowych, mają wprawdzie mniejszą zdolność emulgowania, ale są niewrażliwe na zmianę pH roztworu.

Regulatorami ciężaru cząsteczkowego są najczęściej alifatyczne merkaptany.

Kinetyczny model polimeryzacji emulsyjnej zakłada, że micelle, a następnie cząstki lateksu zawierające łańcuchowe makrorodniki są chronione przed wzajemnymi reakcjami rekombinacji i dysproporcjonowania rodników przez warstwę złożoną z cząstek emulgatora. Małe rozmiary miceli powodują, że w każdej z nich reaguje tylko jeden rosnący makrorodnik. Wniknięcie drugiego makrorodnika powoduje natychmiastową rekombinację. Kolejny rodnik inicjuje nową reakcję polimeryzacji itd. Stężenie monomeru wewnątrz cząsteczki lateksu jest w stanie równowagi kinetycznej stałej i niepodlegającej wpływom zewnętrznym. W tych warunkach polimery osiągają bardzo wysokie ciężary cząsteczkowe, które czasami trzeba zmniejszać przez dodatek merkaptanów.

W skali wielkoprzemysłowej metoda polimeryzacji emulsyjnej znajduje zastosowanie przy produkcji syntetycznych kauczuków, a także polichloroku winylu, polistyrenu, polioctanu winylu, poliesterów akrylowych i kopolimeru etylenu z octanem winylu.

Opisane powyżej metody polimeryzacji są również stosowane przy polimeracjach zachodzących według mechanizmów nierodnikowych. Łańcuchowe polimeryzacje anionowe, kationowe i koordynacyjne prowadzone są na ogół w rozpuszczalniku, tak w homo-, jak i heterofazie. Polimeryzacje stopniowe przeprowadza się zarówno w rozpuszczalniku (synteza żywic), jak i w masie (włókna, pianki poliuretanowe).

Specyficzną metodą polikondensacji jest tzw. polimeryzacja na granicy faz z udziałem dwuchlorków kwasów dwukarboksylowych. W fazie wodnej rozpuszczony jest jeden z monomerów (diol, dwuamina, bis-fenol) oraz czynnik wiążący chlorowódz (aminy, NaOH). W fazie organicznej znajduje się dwuchlorek kwasu dwukarboksylowego. Na granicy faz następuje polikondensacja z wytworzeniem warstewki poliamidu, poliestru lub poliwęglanu. Usuwanie tej warstewki powoduje jej natychmiastowe ciągłe odnawianie i w ten sposób, aż do wyczerpania monomerów na granicy faz, postępuje ciągła polimeryzacja. Jeżeli dwie fazy zostaną zemulgowane lub wzajemnie zdy-

spergowane, to produkt kondensacji wypada z układu reakcyjnego w postaci proszku.

4.4. CIĘŻAR CZĄSTECZKOWY POLIMERÓW [2, 3]

Jedną ze specyficznych właściwości polimerów jest ich tzw. polidispersyjność (policząsteczkowość, polimolekularność). Oznacza to, że w danej próbce polimeru występują zawsze makromolekuły o zróżnicowanym stopniu polimeryzacji i tym samym o różnym ciężarze cząsteczkowym. A zatem dla danej próbki polimeru można co najwyżej oznaczyć jej średni ciężar cząsteczkowy \overline{M} . W zależności od metody oznaczania i rozrzutu ciężaru cząsteczkowego otrzymuje się jego różne wartości liczbowe. W związku z tym można też zdefiniować różne rodzaje ciężaru cząsteczkowego:

– średni liczbowy ciężar cząsteczkowy:

$$\overline{M}_n = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots}{n_1 + n_2 + \dots} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (4.92)$$

gdzie: n_i – liczba moli cząsteczek o ciężarze cząsteczkowym M_i ;

– średni wagowy ciężar cząsteczkowy:

$$\overline{M}_w = \frac{n_1 M_1^2 + n_2 M_2^2 + \dots}{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad (4.93)$$

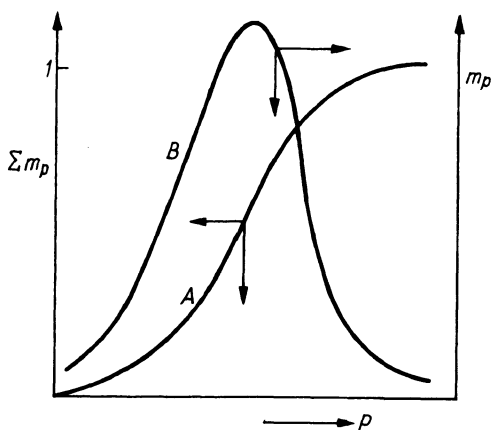
Na wielkość \overline{M}_n wpływają w większym stopniu mniejsze makrocząsteczki, natomiast na \overline{M}_w oddziałują głównie makrocząsteczki o większym ciężarze cząsteczkowym. Obowiązuje przy tym zależność:

$$\overline{M}_w \geq \overline{M}_n \quad (4.94)$$

Okazuje się, że przy tych samych wartościach \overline{M}_n dla różnych próbek polimerów można otrzymać różne wartości \overline{M}_w . Zależy to od rozrzutu ciężarów cząsteczkowych wewnątrz próbek. Jeżeli $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1$, to dana próbka polimeru jest homodispersyjna i wszystkie łańcuchy polimerowe są tej samej długości. Jest to sytuacja czysto teoretyczna. Im większy jest rozrzut ciężarów cząsteczkowych, tym większy jest stosunek $\overline{M}_w/\overline{M}_n$. Zdefiniowany jest również tzw. stopień polidispersji, zerowy dla próbek homodispersyjnych:

$$U = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} - 1 \quad (4.95)$$

Rozrzut ciężaru cząsteczkowego polimeru wewnątrz próbki można scharakteryzować za pomocą tzw. krzywych rozkładu – całkowych i różniczkowych. Jeżeli dokonamy frakcjonowania próbki polimeru (metodą strącaniową, przez wymrażanie lub metodami chromatografii cieczerwowej) i skonstruujemy wykres zależności sumy udziałów masowych poszczególnych frakcji $\sum m_p$ od stopnia polimeryzacji, otrzymamy tzw. całkową krzywą rozkładu ciężaru cząsteczkowego. Graficzne różniczkowanie tej krzywej umożliwia wykreślenie krzywej różniczkowej (rys. 4.3), przedstawiającej zależność udziałów masowych poszczególnych frakcji od stopnia polimeryzacji. Im bardziej szeroko rozłożona jest krzywa różniczkowa rozkładu, tym większy jest stosunek M_w/M_n oraz stopień polidispersji U . Próbkę polimeru o stopniu polidispersji bliskim zeru charakteryzują wąskie i wysokie krzywe rozkładu. Przez analogię do ciężarów cząsteczkowych można zdefiniować średni liczbowy i wagowy stopień polimeryzacji \bar{P}_n i \bar{P}_w .



Rys. 4.3. Krzywa całkową (A) i różniczkową (B) rozkładu ciężarów cząsteczkowych polimerów

Ciężary cząsteczkowe polimerów można wyznaczyć kilkoma metodami. Metodą krioskopową, ebulioskopową, osmometryczną oraz oznaczania grup funkcyjnych na końcach łańcucha polimerowego wyznaczamy średni liczbowy ciężar cząsteczkowy \bar{M}_n . Metodą rozpraszania światła wyznaczamy wagowy ciężar cząsteczkowy \bar{M}_w , natomiast z metody sedymentacyjnej (ultrawirowanie) uzyskać można dwa wyniki, z których pierwszy, oparty na pomiarze szybkości sedymentacji i dyfuzji, jest zbliżony do \bar{M}_w , natomiast wykorzystując zasadę równowagi sedymentacyjnej otrzymujemy tzw. ciężar

\overline{M}_z definiowany jako:

$$\overline{M}_z = \frac{n_1 M_1^3 + n_2 M_2^3 + \dots}{n_1 M_1^2 + n_2 M_2^2 + \dots} = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2} \quad (4.96)$$

Wartość \overline{M}_z ma niewielkie znaczenie praktyczne.

Wspomniane powyżej metody należą do tzw. metod absolutnych lub bezpośrednich, w przeciwieństwie do metody lepkościowej, określanej jako względna lub pośrednia. Względność tej metody wynika z konieczności wyznaczenia niezbędnych współczynników metodami absolutnymi, jednak z powodu dużej prostoty jest ona często stosowana. W dalszej części tekstu omówione zostaną dwie najbardziej rozpowszechnione metody wyznaczania ciężarów cząsteczkowych polimerów, tzw. metoda osmometryczna i lepkościowa.

Metoda osmometryczna oparta jest na zjawisku osmozy, czyli przenikaniu cząsteczek rozpuszczalnika przez błonę półprzepuszczalną rozdzielającą rozpuszczalnik od roztworu. Wielkość porów błony półprzepuszczalnej (membrany) umożliwia jedynie migrację rozpuszczalnika, natomiast uniemożliwia przenikanie przez nią cząsteczek polimeru. Różnica potencjału termodynamicznego wynikająca z różnicy stężeń jest siłą napędową tego zjawiska, której miarę stanowi ciśnienie osmotyczne. Jego zależność od stężenia i temperatury opisuje prawo van't Hoffa:

$$\Pi = \frac{RT}{M} c \quad (4.97)$$

gdzie: Π – ciśnienie osmotyczne, R – stała gazowa, T – temperatura bezwzględna, M – ciężar cząsteczkowy rozpuszczonej substancji, c – stężenie wagowe rozpuszczonej substancji.

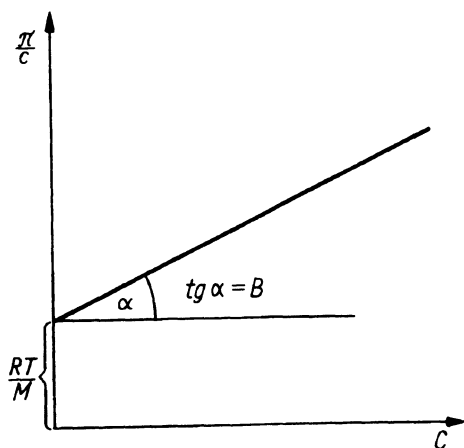
Rozwinięciem tego równania jest postać wirialna:

$$\Pi = Ac + Bc^2 + Cc^3 + \dots \cong Ac + Bc^2 = \frac{RT}{M} c + Bc^2 \quad (4.98)$$

gdzie: A, B, C, \dots – kolejne współczynniki wirialne.

Mierząc wielkość zredukowanego ciśnienia osmotycznego Π/c w zależności od c , otrzymujemy wykres przedstawiony na rys. 4.4. Ponieważ $\Pi/c = RT/M + Bc$, to $\lim_{c \rightarrow 0} \Pi/c = RT/M$. Stąd wielkość odciętej na osi Π/c odpowiada wielkości RT/M , z której wyliczyć można łatwo M , natomiast tangens kąta nachylenia prostej określa wielkość drugiego współczynnika wirialnego B . Należy przeprowadzić pomiary przy użyciu co najmniej czterech próbek o różnych stężeniach c . Prosty osmometr składa się z dwóch komór przedzielonych membraną, z których wychodzą dwie kapilary. Jedna komora wypełniona jest czystym rozpuszczalnikiem, a druga roztworem polimeru.

Po ustaleniu się równowagi termodynamicznej miarą ciśnienia osmotycznego jest poziom cieczy w kapilarach.



Rys. 4.4. Zależność zredukowanego ciśnienia osmotycznego od stężenia polimeru w roztworze. Wykres służący do wyznaczania ciężaru cząsteczkowego polimerów metodą osmometryczną

Metoda lepkościowa polega na pomiarach czasu przepływu rozcieńczonych roztworów polimerów i czystego rozpuszczalnika przez kapilarę o ściśle określonych parametrach. Podstawę teoretyczną tej metody daje równanie Kuhna-Marka-Huowinka:

$$[\eta] = K M_{\eta}^a \quad (4.99)$$

gdzie: $[\eta]$ – graniczna liczba lepkościowa, K , a – stałe dla danego układu polimer-rozpuszczalnik, M_{η} – lepkościowa masa polimeru.

Z pomiarów lepkości rozpuszczalnika i roztworów polimerów o różnych stężeniach wyznaczamy względną, następnie specyficzną lepkość roztworów:

$$\eta_w = \frac{\eta}{\eta_0} \quad \eta_{spec} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \eta_w - 1 \quad (4.100)$$

gdzie: η_w – lepkość względna, η – lepkość roztworu polimeru, η_0 – lepkość rozpuszczalnika, η_{spec} – lepkość specyficzną.

Graniczna liczba lepkościowa jest definiowana jako:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{spec}}{c} \quad (4.101)$$

przy czym wielkość η_{spec}/c określamy mianem lepkości zredukowanej. Przeprowadzając ekstrapolację graficzną do zera na wykresie $\eta_{spec}/c = f(c)$ wyznaczamy $[\eta]$.

Ponieważ metoda lepkościowa jest metodą względną, konieczne jest posługiwanie się stałymi K , a wyznaczonymi na podstawie pomiarów ciężaru cząsteczkowego metodami absolutnymi (najczęściej metodą sedymentacji i rozproszenia światła). W tym celu wyznaczamy ciężary cząsteczkowe frakcji polimerów o różnych ciężarach cząsteczkowych i po zlogarytmowaniu równania Kuhna-Marka-Houwinka do postaci:

$$\lg[\eta] = \lg K + a \lg M_\eta \quad (4.102)$$

oraz wyznaczeniu dla tych frakcji polimerów odpowiadających im wielkości $[\eta]$, wykreślamy prostą $\lg[\eta] = f(\lg M)$. Odcięta na osi $\lg[\eta]$ daje nam wartość $\lg K$, natomiast z tangensa kąta nachylenia prostej odczytujemy wartość a . Średni lepkościowy ciężar cząsteczkowy M_η można opisać równaniem:

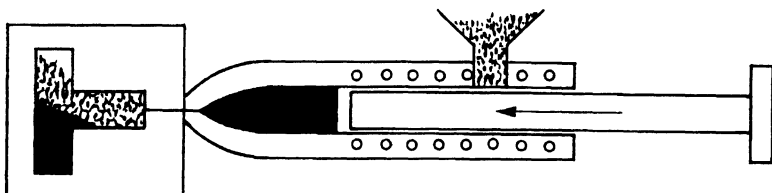
$$M_\eta = \left(\frac{\sum n_i M_i^a}{\sum n_i} \right)^{1/a} \quad (4.103)$$

i w zależności od rodzaju polimeru i rozpuszczalnika jest on bliski ciężarom M_w lub M_z .

4.5. PODSTAWOWE METODY PRZETWÓRSTWA TWORZYW SZTUCZNYCH [2, 4, 5, 7]

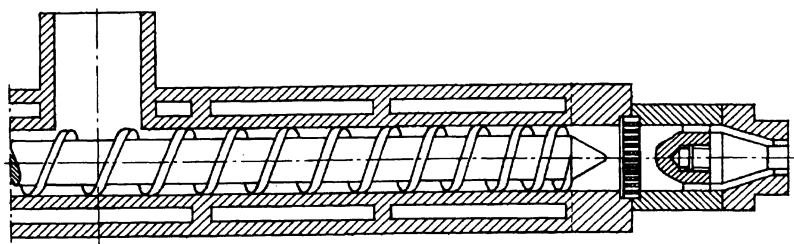
Metody przetwórstwa tworzyw sztucznych są specyficzne dla tej gałęzi przemysłu i charakteryzują się dużą różnorodnością. Tworzywa termoplastyczne przetwarzane są najczęściej metodą wtryskową lub wytłaczania. Pierwsza z nich polega na wtryskiwaniu pod ciśnieniem stopionego tworzywa do metalowej formy. Schematycznie przedstawia to rys. 4.5. Wytwarzanie dużych ciśnień umożliwia hydrauliczne przeniesienie napędu tłoka, który w ciągu ułamka sekundy wprowadza stopiony polimer do formy, wypierając z niej zarazem powietrze. Wytłaczanie jest metodą ciągłą, służącą do wytwarzania rur, profili, węży, folii, cylindrów itp. Maszyny do wytłaczania, czyli wytłaczarki lub ekstrudery, działają w sposób zbliżony do zwykłej maszynki do mielenia mięsa (rys. 4.6). Posiadają one ślimak transportujący tworzywo w kierunku odpowiednio uformowanego ustnika, nadającego właściwy kształt wytłaczanym produktom, które następnie są szybko chłodzone. Odmianą wytłaczania jest produkcja rękawa foliowego z polietylenu. Stopiony polietylen opuszcza ustnik wytłaczarki w postaci węża, rozdmuchwanego natychmiast do średnicy około 1 m, z wytworzeniem tzw. rękawa.

Metoda ta stanowi połączenie wytłaczania z rozdmuchem, który może funkcjonować samoistnie. Jego zasada jest zbliżona do dmuchania szkła w formach. Odwrotnością tej metody jest formowanie próżniowe, gdzie podciśnienie powoduje rozpieranie w formie odcinka rury lub płyty z tworzywa sztucznego.



Rys. 4.5. Schemat wtryskarki

Żywicze syntetyczne przerabiane są często metodą odlewania, tzn. proces sieciowania żywicy odbywa się bezpośrednio w formie. W tym przypadku stosowane są techniki zbliżone do metod metalurgicznych (odlewanie grawitacyjne i odśrodkowe), a także specyficzna metoda odlewania próżniowego, przy której cała forma umieszczona jest w komorze próżniowej. Metodą odlewania można też otrzymywać kształtki z polistyrenu lub polimetakrylanu metylu, jednakże w tym przypadku wiąże się to z polimeryzacją monomeru inicjowaną układami redoks bezpośrednio w formie.



Rys. 4.6. Schemat wytłaczarki

Odrębną grupę metod przetwórczych stanowi wyciąganie i przedanie włókien. Operacje te można prowadzić na mokro i sucho. Takie polimery, jak estry, poliamidy – a zatem produkty polimeryzacji stopniowych – przerabiane są na włókna wprost ze stopu przeciskanego przez filiere – często bezpośrednio po procesie polimeryzacji w masie. Włókno wiskozowe lub poliakrylonitrylowe otrzymuje się natomiast z roztworów przetłaczanych przez

filiery do kąpeli koagulującej (metoda mokra) lub do komory suszarniczej, gdzie gorące powietrze powoduje natychmiastowe odpędzenie rozpuszczalnika (metoda sucha). W podobny sposób jak włókna można też otrzymać folie, stosując w miejsce filierów dysze szerokoszczelinowe. Tworzywa sztuczne dają się ponadto prasować, tłoczyć, natryskiwać, a w przemyśle wprowadzane są co pewien czas coraz to nowsze metody przetwórcze.

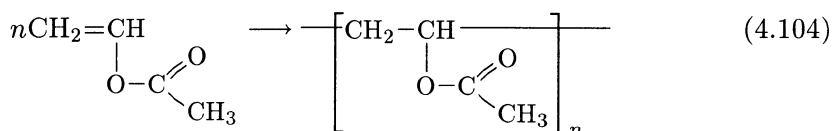
4.6. ĆWICZENIE: CIĄGŁA PRODUKCJA POLIALKOHOLU WINYLOWEGO

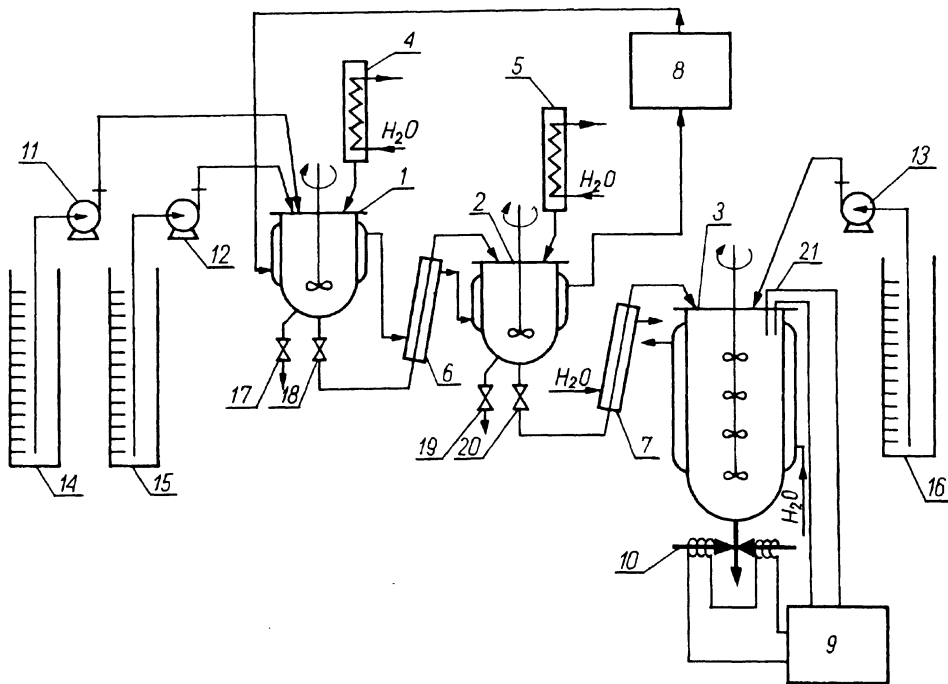
Opis ćwiczenia

Polialkohol winylowy stanowi przykład polimeru modyfikowanego, otrzymywanego na drodze reakcji na innym polimerze. Przez reakcje na polimerze rozumiemy takie reakcje, w których zostaje zachowany główny łańcuch polimerowy i pierwotny stopień polimeryzacji p . A zatem są to przemiany chemiczne, którym podlegają grupy funkcyjne rozmieszczone wzdłuż łańcucha polimerowego.

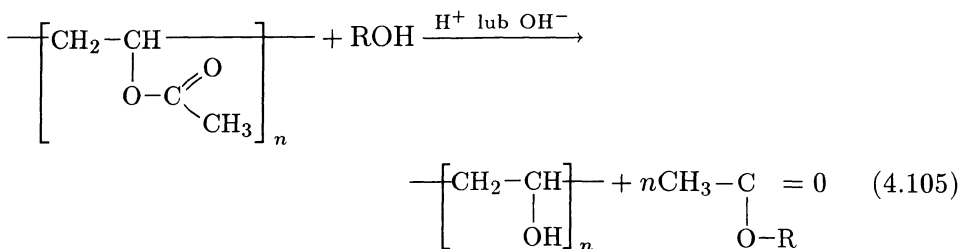
Opisane poniżej ćwiczenie ilustruje przemysłowy sposób otrzymywania polialkoholu winylowego, zredukowany do skali laboratoryjnej, w której jednak uwzględniono jedną z podstawowych zasad technologicznych, jaką jest ciągłość produkcji. Instalacja przedstawiona schematycznie na rys. 4.7 nie posiada jedynie ciągłego węzła filtracji i suszenia produktu oraz regeneracji rozpuszczalników. Nie stanowi to jednak przeszkody w osiągnięciu celu ćwiczenia, którym jest otrzymanie parametrów stanu stacjonarnego ciągłej produkcji polialkoholu winylowego.

Instalacja laboratoryjna zbudowana jest w formie kaskady trzech reaktorów z mieszadłem i płaszczem grzewczo-chłodzącym, przy czym dwa reaktory kaskady (1 i 2) służą do prowadzenia polimeryzacji octanu winylu, natomiast w trzecim reaktorze zachodzi alkoholiza polioctanu winylu do polialkoholu winylowego i octanu (alkilu) zgodnie z reakcjami:

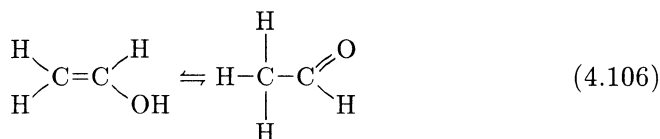




Rys. 4.7. Schemat instalacji laboratoryjnej do ciągłej produkcji polialkoholu winylowego: 1, 2 – reaktory polimeryzacji octanu winylu, 3 – reaktor alkoholizy polioctanu winylu, 4, 5 – chłodnice zwrotne, 6 – wymiennik ciepła na przelewie, 7 – chłodnica na przelewie, 8 – termostat, 9 – sterownik odbieralnika, 10 – odbieralnik, 11–13 – pompy, 14–16 – cylindry miarowe, 17–20 – zawory, 21 – czujnik



Otrzymywanie polialkoholu winylowego w wyniku bezpośredniej polimeryzacji alkoholu winylowego nie jest możliwe, gdyż ten hipotetyczny monomer może istnieć jako równowagowy tautomer aldehydu octowego w stężeniu ok. 10^{-7} Mol/dm³.



Octan winylu polimeryzowany jest rodnikowo w roztworze alkoholowym (alkohol metylowy lub etylowy), przy zastosowaniu inicjatorów nadtlenkowych. Pompy 11 i 12 służą do ciągłego zasilania reaktora 1 roztworami monomeru i inicjatora, przy czym pomiaru przepływu tych roztworów można dokonywać obserwując ich ubytek z cylindrów miarowych 14 i 15. Reaktor 1 połączony jest ogrzewanym przelewem 6 z reaktorem 2, natomiast przelew łączący reaktor 2 z reaktorem 3 ma zainstalowaną chłodnicę, gdyż alkoholiza polioctanu winylu powinna się odbywać w możliwie niskiej temperaturze (rozkład alkoholu poliwinylowego). Dlatego też i reaktor 3 chłodzony jest wodą. Alkoholowy roztwór NaOH lub H₂SO₄ (w zależności od sposobu przeprowadzenia ćwiczenia) podawany jest do reaktora 3 pompą 13 z cylindra 16. Cylinder 16 służy do pomiaru przepływu podawanego roztworu. Do odbioru zawiesiny wytrąconego polialkoholu winylowego jest przeznaczony układ złożony z odbieralnika 10, sterownika 9 i czujnika poziomu cieczy 21 w reaktorze 3. Układ ten został przedstawiony w opisie ćwiczenia dotyczącego produkcji bikarbonatu metodą Solvaya.

Wykonanie ćwiczenia

W celu uruchomienia aparatury trzeba wykonać kolejno następujące czynności:

- włączyć termostaty 8;
- przy zamkniętych zaworach 18 i 20 napełnić reaktory rozpuszczalnikiem i monomerem (octan winylu), zainicjować polimeryzację przez dodanie odpowiedniego inicjatora i uruchomić mieszadła reaktorów;
- napełnić reaktor 3 do połowy objętości roztworem do alkoholizy (alkohol + NaOH lub H₂SO₄) z cylindra 16, włączyć sterownik odbieralnika 9;
- gdy stopień przereagowania monomeru w reaktorach 1 i 2 osiągnie odpowiednią wartość – co trzeba sprawdzić pobierając próbki z zaworów 17 i 19 – otworzyć zawory 18 i 19 oraz uruchomić pompy 11 i 12 (możliwa jest praca tylko jednej pompy, gdy roztwór składa się z rozpuszczalnika, monomeru i wcześniej rozpuszczonego inicjatora);
- włączyć mieszadło reaktora i czekać, aż w reaktorze wytrąci się odpowiednia ilość zawiesiny polialkoholu winylowego, uruchomić pompę 13 i po pewnym czasie rozpocząć odbiór zawiesiny polialkoholu winylowego do podstawionego naczynia.

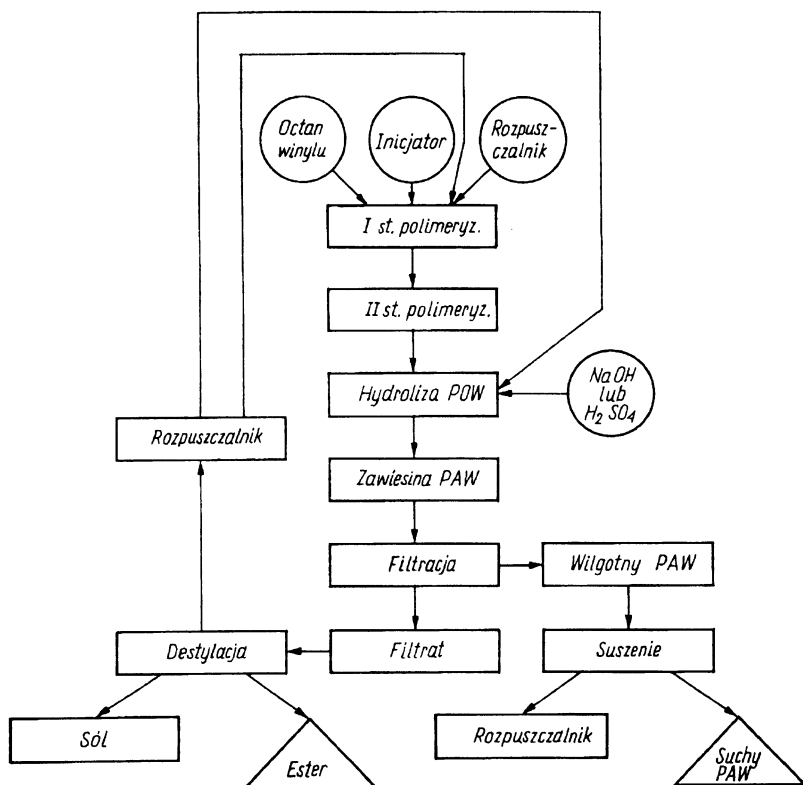
W ustalonych odstępach czasu należy odczytywać poziomy cieczy w cylindrach 14, 15 i 16. W ten sposób oznacza się przepływy monomeru, rozpuszczalnika, inicjatora i roztworu do alkoholizy. Jednocześnie należy odbierać próbki zawiesiny polialkoholu winylowego, które następnie trzeba odsączyć, przepłukać metanolem i jeszcze wilgotne zważyć. Podobnie jak w innych ćwiczeniach, masa wilgotnego placka filtracyjnego umożliwia bieżącą ocenę stanu ruchu ciągłego. Gdy wszystkie odczytane parametry są stałe lub ich różnice nie przekraczają $\pm 5\%$ bez tendencji wzrostowej lub spadkowej, uznaje się, że stan stacjonarny ruchu ciągłego został osiągnięty. Stałość parametrów powinna być zachowana przy co najmniej 4 odczytach. W bilansie materiałowym należy uwzględnić masę suchego polialkoholu winylowego, a otrzymane wyniki przedstawić w postaci tabelaryzowanej wg załączonego wzoru.

Lp.	Godz.	Poziom cieczy [cm ³]			Masa wilgotnego osadu [g]	Masa suchego osadu [g]
		14	15	16		

Opracowanie wyników

Wyniki świadczące o osiągnięciu stanu stacjonarnego należy uśrednić i sporządzić bilans masowy oraz wykres Sankeya. Wykres powinien uwzględniać recyrkulację rozpuszczalnika polimeryzacji i alkoholizy z odprowadzeniem tworzącego się estru, tak jak to przedstawiono na schemacie blokowym (rys. 4.8). W tym celu trzeba przeprowadzić dodatkowe obliczenia, dla których bazę stanowią rzeczywiste parametry procesowe.

Należy również określić zależność szybkości reakcji w kaskadzie reaktorów od stężenia octanu winylu w roztworach zasilających i wychodzących z poszczególnych reaktorów. W tym celu po zakończeniu ciągłej produkcji polialkoholu winylowego z reaktorów 1 i 2, przez zawory 17 i 19 pobrać dwie próbki roztworu polimeru o ściśle określonej objętości i wytrącić z nich stały polioctan winylu. Osad odsączyć, wysuszyć i zważyć. Masy próbek pozwolą określić stopień przereagowania octanu winylu w pierwszym i drugim stopniu kaskady. Dalej należy postępować zgodnie z metodą dla ciągłej polimeryzacji emulsyjnej, opisaną w podrozdz. 4.7. Z wykresu zależności szybkości reakcji od stężenia monomeru określić liczbę stopni kaskady koniecznych do osiągnięcia pewnej założonej wydajności reakcji. Wydajność reakcji po drugim stopniu polimeryzacji porównać z wydajnością osiągniętą w stanie stacjonarnym ruchu ciągłego.



Rys. 4.8. Schemat blokowy ciągłej produkcji polialkoholu winylowego: POW – polioctan winylu; PAW – polialkohol winylowy

Oznaczyć zawartość grup octanowych w otrzymanym polialkoholu winylowym przez odmiareczkowanie kwasem solnym nadmiaru NaOH, użytego do zasadowej hydrolizy produktu. Dzięki temu oznaczeniu wiemy, ile NaOH zostało zużyte do hydrolizy. Stąd określamy zawartość grup octanowych.

4.7. ĆWICZENIE: CIĄGŁA POLIMERYZACJA EMULSYJNA

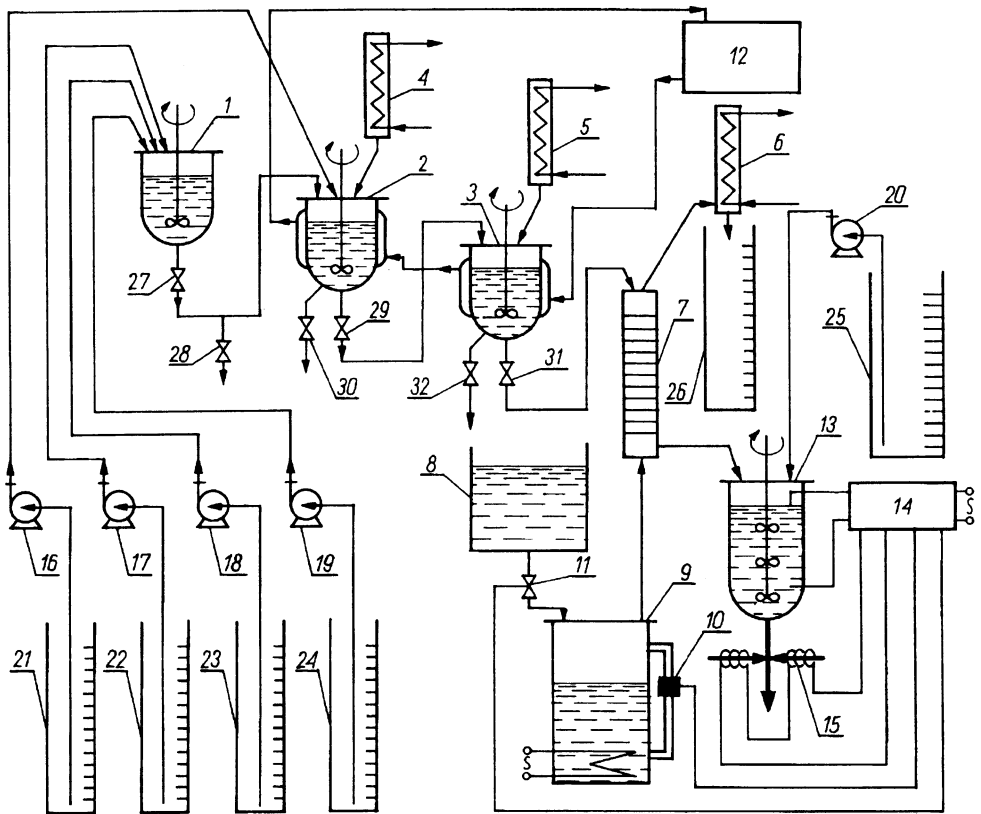
Opis ćwiczenia

Ćwiczenie ma na celu zapoznanie studentów ze sposobem przeprowadzenia ciągłej polimeryzacji emulsyjnej w szklanej instalacji laboratoryjnej,

będącej odwzorowaniem w mikroskali typowej instalacji przemysłowej. Jedy-
nym ograniczeniem, jakie narzuca nam szklana aparatura, jest niemożność
polimeryzacji monomerów, których temperatura wrzenia pod ciśnieniem at-
mosferycznym jest niższa niż temperatura polimeryzacji, a zatem takich
monomerów, które trzeba polimeryzować w reaktorach ciśnieniowych (np.
chlorek winylu, butadien). Z przedstawionego na rys. 4.9 schematu wynika,
że w kaskadzie reaktorów znajdują się tylko dwa reaktory polimeryzacji, pod-
czas gdy instalacje przemysłowe mają na ogół tych reaktorów więcej (nawet
do kilkunastu sztuk). Mniejsza liczba reaktorów wiąże się jednak wyłącznie
z koniecznością ograniczenia czasu trwania samego ćwiczenia oraz z bardzo
małą skalą produkcji polimerów.

Główne elementy omawianej kaskady stanowią kolejno: mieszalnik do
przygotowywania emulsji 1, dwa identyczne reaktory polimeryzacji 2 i 3
zaopatrzone w mieszadło, płaszcz grzewczo-chłodzący i chłodnicę zwrotną,
kolumna przeparnikowa 7 do odpędzania nieprzereagowanego monomeru z
parą wodną oraz koagulator emulsji polimerowej 13. Mieszalnik, reaktory po-
limeryzacji oraz kolumna przeparnikowa połączone są ze sobą rurami prze-
lewowymi, natomiast przeparowana emulsja podawana jest do koagulatora
na zasadzie swobodnego spływu grawitacyjnego z kolumny. Wszystkie sub-
straty (monomer, roztwór emulgatora, inicjator, bufory) podawane są do
mieszalnika lub reaktorów za pomocą pomp 16–19 z cylindrów miarowych
21–24. Te ostatnie umożliwiają oznaczenie zużycia poszczególnych substra-
tów w jednostce czasu oraz kontrolę stabilności pracy pomp. Liczba pomp i
cylindrów może ulec zwiększeniu lub zmniejszeniu w zależności od typu po-
limeryzacji emulsyjnej. Kolumna przeparnikowa 7 zasilana jest parą wodną
z kociołka 9, w którym stały poziom wody utrzymywany jest za pomocą
umieszczonej na wodowskazie fotokomórki 1, strującej zaworem elektroma-
gnetycznym 11. Gdy poziom wody ulega obniżeniu, sterownik 14 otwiera
zawór 11 i do kociołka sływa woda ze zbiornika 8. Podniesienie poziomu
wody powyżej poziomu fotokomórki powoduje zamknięcie zaworu 11. Ten
sposób pracy kociołka zapewnia produkcję pary ze stałą wydajnością, którą
można regulować przez przesuwanie fotokomórki na wodowskazie i tym sa-
mym zmianę objętości wody wewnątrz kociołka. Para wodna wraz z odpę-
dzonym monomerem wykraplana jest w chłodnicy zwrotnej 6, a skropliny
zbierane w cylindrze miarowym 26, co pozwala na bilansowanie zarówno
wody, jak i monomeru. Przeparowana emulsja sływa z kolumny 7 do koagu-
latora 13, do którego równocześnie ze zbiornika 25 pompowany jest pompą
20 roztwór koagulujący (elektrolit lub metanol).

Zawiesina wytrąconego polimeru odprowadzana jest z koagulatora za
pomocą odbieralnika 15, którego dokładny opis zamieszczono w opisie ćwi-
czenia dotyczącego otrzymywania bikarbontu wg Solvaya.



Rys. 4.9. Schemat instalacji laboratoryjnej do ciągłej polimeryzacji emulsyjnej: 1 – mieszalnik do przygotowywania i dojrzewania emulsji, 2, 3 – reaktory polimeryzacji z płaszczem grzewczo-chłodzącym, 4-6 – chłodnice zwrotne, 7 – kolumna przeparnikowa, 8 – zbiornik z wodą destylowaną do zasilania kociołka parowego, 9 – kociołek parowy, 10 – fotokomórka, 11 – zawór elektromagnetyczny, 12 – termostat, 13 – koagulator, 14 – sterownik zaworu elektromagnetycznego i odbieralnika, 15 – odbieralnik, 16-20 – pompy, 21-26 – cylindry miarowe, 27-32 – zawory

Opisana aparatura umożliwia przeprowadzenie ćwiczenia w kilku wariantach, zarówno z inicjatorami termicznymi (nadsiarczany, H_2O_2), jak i typu redoks. Reaktory polimeryzacji mogą być ogrzewane lub chłodzone. W najprostszej wersji przy zastosowaniu jako inicjatora nadtlenu wodoru posługujemy się trzema pompami do podawania monomeru i roztworu emulgatora do mieszalnika 11 oraz inicjatora do reaktora 1. Przy zastosowaniu nadsiarczanych konieczne staje się dodatkowe dozowanie roztworu buforującego, natomiast układy redoks wymagają piątej pompy, gdyż reduktor i

utleniacz muszą być podawane do reaktora osobno. We wszystkich przypadkach realizacja celu ćwiczenia wymaga takiego sterowania pracą poszczególnych elementów aparatury, które przy założonych parametrach procesowych doprowadzi do stanu stacjonarnego ruchu ciągłego instalacji, tzn. do stanu, w którym przy stałych przepływach substratów masa produktu odbieranego w jednostce czasu oraz produktów ubocznych również będzie stała.

Wykonanie ćwiczenia

Pierwszy etap ćwiczenia stanowi rozruch instalacji. W tym celu należy wykonać kolejno następujące czynności:

- uruchomić termostat 12;
- przy zamkniętych zaworach 27–32 wprowadzić do mieszalnika 1 oraz reaktorów 2 i 3 monomer i roztwór emulgatora w założonych proporcjach masowych; w razie potrzeby dodać również odpowiednią ilość roztworu buforującego;
- uruchomić mieszadła i poczekać, aż temperatura wewnątrz reaktorów 2 i 3 osiągnie założoną wartość;
- zainicjować polimeryzację dodając do reaktorów 2 i 3 inicjatora;
- prowadzić polimeryzację do momentu, aż próbki emulsji polimerowej pobrane przy zaworach 30 i 32 będą ulegać koagulacji do zawiesiny nie mającej tendencji do sklejanania się;
- otworzyć zawory 27, 29 i 31 i uruchomić kociołek 9 dostarczający parę do kolumny przeparnikowej 7; włączyć sterownik 14;
- przy zamkniętym odbieralniku 15 włączyć pompę 20 i napełnić do 1/2 objętości koagulator 13 roztworem ze zbiornika 25; włączyć pompę 20 i uruchomić mieszadło koagulatora;
- uruchomić pompy zasilające 16–19 i odczekać, aż pierwsze porcje preparowanej emulsji spłyną do koagulatora;
- ponownie uruchomić pompę 20;
- w momencie pierwszego otwarcia szczepek odbieralnika 15 i odebrania pierwszej porcji zawiesiny rozpoczynamy pomiary parametrów charakteryzujących ciągłą pracę instalacji.

Doprowadzenie do stanu stacjonarnego w ruchu ciągłym wymaga dokonywania w ustalonych odstępach czasu odczytu następujących parametrów: zużycia monomeru, roztworu emulgatora, inicjatora, roztworu buforującego i roztworu koagulującego emulsję oraz określenia masy wilgotnego osadu polimeru i masy skroplin pochodzących z preparowania emulsji, z podziałem na wodę i monomer. Zastosowanie jako parametru bilansowego masy wilgotnego osadu po filtracji i przemyciu wiąże się z koniecznością bieżącej oceny

procesu ciągłego, natomiast bilans końcowy musi być, oczywiście, oparty na masie suchego polimeru. Dopuszczalne odchylenie pomiędzy kolejnymi wartościami odczytywanych parametrów nie może w stanie stacjonarnym przekraczać $\pm 5\%$, bez wykazywania tendencji wzrostowej lub spadkowej. Możemy uznać, że cel ćwiczenia został osiągnięty wówczas, gdy co najmniej 4 kolejne pomiary wykażą stałość odczytywanych parametrów. Otrzymane wyniki należy przedstawić w postaci tabelaryzowanej.

Lp.	Godz.	Zużycie substratów [ml]					Skropliny [ml]	Masa wilgotnego polimeru [g]
		monomer	roztwór emulgatora	roztwór inicjatora	roztwór buforujący	roztwór koagulujący		

Opracowanie wyników

Należy dokonać stosownych obliczeń i przedstawić bilans materiałowy oraz jego graficzną interpretację w postaci wykresu Sankeya. Wykres Sankeya oprzeć na schemacie blokowym przedstawionym na rys. 4.10. Dokonać interpretacji bilansu materiałowego i wykresu Sankeya pod kątem utylizacji odpadów i ochrony środowiska.

Dla stanu stacjonarnego ruchu ciągłego ustalić zależność szybkości reakcji polimeryzacji na kaskadzie od stężenia monomeru, a następnie określić liczbę koniecznych stopni kaskady dla konwersji wynoszącej 99,5%. W tym celu przed zakończeniem ćwiczenia należy pobrać z obydwóch reaktorów próbki emulsji o tej samej objętości i wytrącić z nich polimer za pomocą odpowiedniego rozpuszczalnika. Po odsączeniu, przemyciu i wysuszeniu polimerów określić ich masę, która będzie miarą ubytku monomeru z układu reakcyjnego na I i II stopniu kaskady. Przy założeniu, że kaskada składa się z dwóch reaktorów polimeryzacji z idealnym mieszaniem i o jednakowej objętości, możemy przyjąć, że czas przebywania w każdym z nich jest równy i wynosi:

$$\tau = \frac{V_r}{q} \quad (4.107)$$

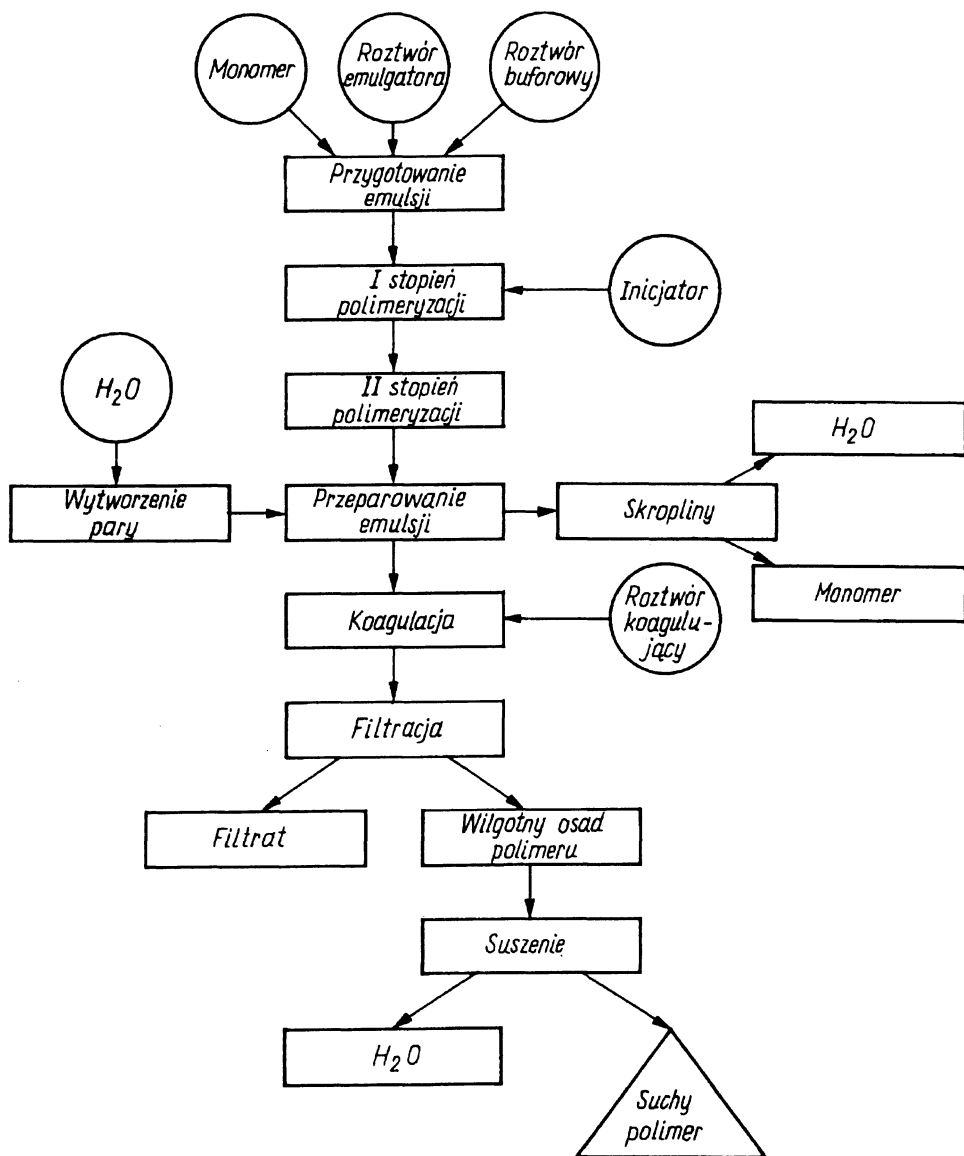
gdzie: V_r – objętość reaktora, q – natężenie przepływu strumienia reagentów.

A zatem szybkość reakcji polimeryzacji w reaktorze wynosi:

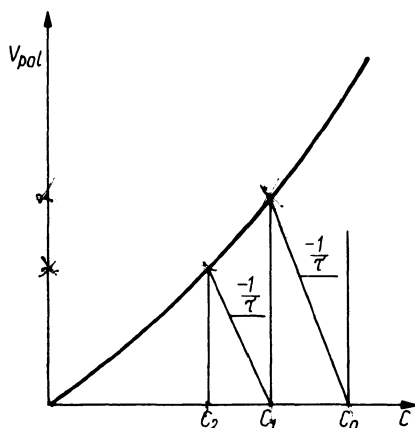
$$V_p = \frac{C_{n-1} - C_n}{\tau} \quad (4.108)$$

gdzie: C_{n-1} – stężenie monomeru na wlocie do reaktora, C_n – stężenie monomeru na wlocie z reaktora.

Przedstawiając zatem na wykresie (rys. 4.11) zależność szybkości reakcji na kaskadzie od zmiany stężenia monomeru możemy, wykreślając kolejne



Rys. 4.10. Schemat blokowy ciągłej polimeryzacji emulsyjnej



Rys. 4.11. Zależność szybkości reakcji na kaskadzie od stężenia. Wyznaczanie liczby stopni kaskady dla założonej konwersji

ukośne odcinki równoległych o nachyleniu $-1/\tau$, określić liczbę stopni kaskady potrzebnych do osiągnięcia konwersji polimeryzacji wynoszącej 99,5%.

Masę suchego polimeru otrzymaną po II stopniu polimeryzacji należy porównać z parametrem bilansowym dla suchego polimeru otrzymanego w stanie stacjonarnym ruchu ciągłego.

Literatura cytowana

- [1] Porejko S., Fejgin J., Zakrzewski L., *Chemia związków wielkocząsteczkowych*, WNT, Warszawa 1974.
- [2] Runge F., Taeger E., *Einführung in die Chemie und Technologie der Kunststoffe*, Akademie-Verlag, Berlin 1976.
- [3] Philipp B., *Grundlagen der makromolekularen Chemie*, Akademie-Verlag, Berlin 1964.
- [4] Korszak W. W., *Technologia tworzyw sztucznych*, WNT, Warszawa 1981.
- [5] *Encyclopedia of polymer science and technology*, John Wiley & Sons, New York-London-Sydney-Toronto 1971.
- [6] *Ullmans Encyklopädie der technischen Chemie*, Bd. 19, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1980.
- [7] Pielichowski J. J., Puszyński A. A., *Technologia tworzyw sztucznych*, WNT, Warszawa 1992.
- [8] Braun D., Chedron H., Kern W., *Praktikum der makromolekularen Chemie*, Hüttig Verlag, Heidelberg 1970.
- [9] Pruchnik F., *Kataliza homogeniczna*, PWN, Warszawa 1993.
- [10] Kuran W., *Procesy polimeryzacji koordynacyjnej*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1994.