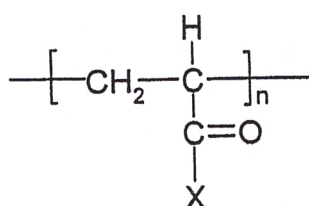


POLIMERYZACJA SUSPENSYJNA OTRZYMYWANIE POLI(METAKRYLANU METYLU)

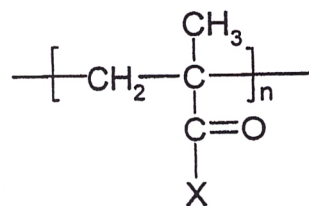
wg. J. Pielichowski, A. Puszyński: *Preparatyka polimerów*

Wprowadzenie:

Polimery otrzymane z kwasu akrylowego lub metakrylowego oraz ich pochodnych, takich jak estry, amidy chlorki, charakteryzują się strukturą merów przedstawioną poniższym wzorem, gdzie X może oznaczać: -OH, -OR (R-rodnik alkilowy lub aromatyczny), -NH₂ lub -Cl:



szereg akrylowy



szereg metakrylowy

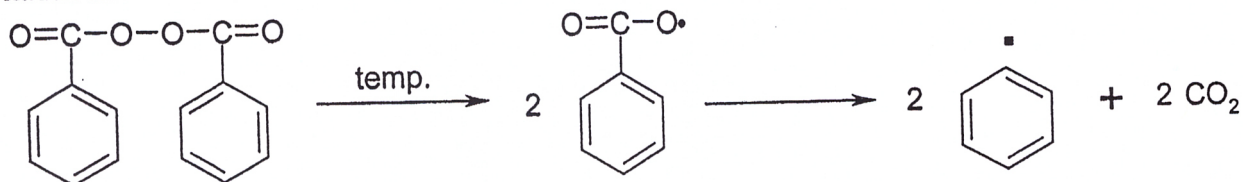
Monomery winylowe (zawierające wiązania podwójne), do których zalicza się metakrylan metylu, najczęściej polimeryzuje się wg mechanizmu wolnorodnikowego. Polimeryzacja wolnorodnikowa przebiega w trzech etapach:

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

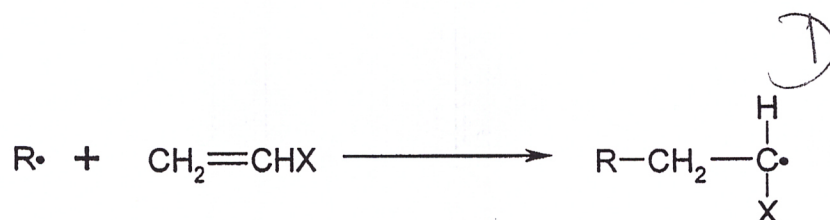
Inicjowanie polimeryzacji wolnorodnikowej jest procesem, w którym następuje utworzenie wolnego rodnika na atomie węgla cząsteczki monomeru. Czynniki umożliwiające zainicjowanie polimeryzacji wolnorodnikowej są:

- 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 nadtlenku dibenzoilu, zwanego nadtlenkiem benzoilu:

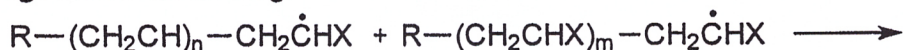


Drugim etapem polimeryzacji rodnikowej jest wzrost łańcucha, zwany propagacją. Wzrost ten polega na kolejnym przyłączaniu się cząsteczek monomeru początkowo do wolnego rodnika, powstałego w etapie inicjowania polimeryzacji, a następnie do wciąż wzrastającego makrorodnika:



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

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



Synteza polimerów może być prowadzona metodą polimeryzacji w masie, roztworze, suspensji i emulsji.

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 układu. Rozpuszczone w fazie wodnej koloidy ochronne przeciwdziałają aglomeracji perełek w czasie polimeryzacji, a także wpływają na ich rozmiary i strukturę. Na granicy faz woda-monomer tworzy się otoczka ochronna zapobiegająca łączeniu się (koalescencji) kropelek monomeru.

Jako stabilizatory zawiesiny stosuje się rozpuszczalne w wodzie organiczne związki wielkocząsteczkowe, takie jak poli(alkohol winylowy), poli(metakrylan sodowy), kopolimer styrenu z bezwodnikiem maleinowym, metylocelulozę i jej pochodne, żelatynę, skrobię itp. Można również stosować nieorganiczne stabilizatory, takie jak: fosforan wapniowy, wodorotlenki wapniowy i magnezowy, węglan magnezowy, talk oraz krzemiany.

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. Zbyt mała szybkość mieszania może sprzyjać aglomeracji, a za duża powoduje zbytne rozdrobnienie produktu.

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.

Odczynniki:

metakrylan metylu	42,5 g
nadtlenek benzoilu	1,2 g
poli(akrylan sodu) (Rokrysol WF-2)	12,0g
fosforan sodowy II zasadowy	1,4 g
fosforan sodowy I zasadowy	0,09g
NaOH w pastylkach	1 pastylka
azot w butli.	

Wykonanie ćwiczenia:

Do reaktora szklanego poj. 1000 cm³ wprowadza się 250 cm³ wody destylowanej, do której dodaje się 12,0 g poli(akrylanu sodu), 1,4 g fosforanu dwusodowego (Na₂HPO₄), 0,09 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 i miesza aż do całkowitego rozpuszczenia składników i uzyskania klarownego roztworu.

W zlewce poj. 150 cm³ odważa się 42,5 g wolnego od inhibitora metakrylanu metylu, w którym rozpuszcza się 1,2 g nadtlenku benzoilu.

Roztwór inicjatora w monomerze wprowadza się do znajdującego się w reaktorze roztworu, a następnie przedmuchuje się go azotem w celu usunięcia tlenu. Po rozpoczęciu mieszania (ok. 250 obr./min) mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w łaźni wodnej do temp. 76-78 °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 temperatura w reaktorze nie przekroczyła 80 °C.

Po zakończeniu reakcji produkt ochładza się do temp. pokojowej, odsącza się pod próżnią na lejku ze spekiem, przemywa wodą destylowaną i suszy na powietrzu. Otrzymany produkt waży się i oblicza wydajność reakcji polimeryzacji.

Literatura:

1. Z. Florjańczyk, S. T. Penczek - „Chemia Polimerów”, Wyd. Pol. Warszawska, Wa-wa 1997
2. J. F. Rabek – „Współczesna Wiedza o Polimerach”, Wyd. Naukowe PWN, W-wa 2008
3. A. Puszyński, J. Pielichowski - „Chemia Polimerów” Wyd. AGH, Kraków 1998

Zagadnienia do przygotowania:

etapy polimeryzacji rodnikowej; pojęcia: mer, monomer, polidispersyjność, inicjator;
sposoby inicjowania polimeryzacji rodnikowej; zalety polimeryzacji suspensyjnej;
zastosowanie poli(metakrylanu metylu)