

Wydział Chemii UMCS
Zakład Technologii Chemicznej

Ćwiczenie nr 15

Tworzywa sztuczne.
Otrzymywanie polistyrenu metodą perełkową.
Oznaczanie masy cząsteczkowej polimeru.

Lublin

3.3. Tworzywa sztuczne

Historia rozwoju światowego przemysłu tworzyw sztucznych rozpoczęła się w latach 1850-1875, kiedy po raz pierwszy na skalę przemysłową wyprodukowano w USA celuloide (tworzywo półsyntetyczne otrzymane z azotanu celulozy i kamfory). Następnym tworzywem produkowanym od 1897 roku w Niemczech w skali przemysłowej był galalit (róg sztuczny, kazeinit – tworzywo sztuczne otrzymane z kazeiny podpuszczkowej utwardzonej formaliną). W dziesięć lat później rozpoczęto produkcję żywicy fenolowo-formaldehydowej, będącej pierwszym tworzywem sztucznym otrzymywanym całkowicie syntetycznie. Dużym osiągnięciem w historii rozwoju tworzyw sztucznych było też uruchomienie w Niemczech w roku 1915 produkcji kauczuku syntetycznego. Obecnie produkcja tworzyw sztucznych należy do najpotężniejszych i najszybciej rozwijających się branż przemysłu chemicznego. Pojawiają się coraz nowsze rodzaje polimerów o niezwykłych właściwościach.

Początki przemysłu tworzyw w Polsce sięgają lat trzydziestych dwudziestego wieku, kiedy to powstało kilkanaście niewielkich zakładów zajmujących się przetwórstwem importowanych tworzyw fenolowo-formaldehydowych. W roku 1934 w Krywałdzie rozpoczęto produkcję żywic fenolowo-formaldehydowych, a w Pionkach – produkcję galalitu i celuloide.

Tworzywami sztucznymi nazywa się materiały niemetaliczne przetwarzane w wyroby użytkowe metodami obróbki plastycznej (prasowanie, wytlaczanie, itd.), odznaczające się właściwościami plastycznymi w warunkach przetwórstwa, a nie mające tych właściwości w warunkach użytkowania.

Tworzywa sztuczne są materiałami, w których najistotniejszy składnik stanowią **związki wielkocząsteczkowe**, syntetyczne lub pochodzenia naturalnego. Oprócz związku wielkocząsteczkowego tworzywo sztuczne zawiera składniki dodatkowe, które nadają mu korzystne właściwości użytkowe. Składnikami tymi mogą być: wypełniacze, stanowiące nawet do 40-50 % masy tworzywa, a pozwalające zmniejszyć zużycie właściwego związku wielkocząsteczkowego i poprawić jakość wyrobu, zmiękczacze (plastyfikatory) zwiększające plastyczność i elastyczność tworzyw, pigmenty i barwniki, stabilizatory, środki matujące, środki opóźniające palenie i wiele innych.

Większość związków wielkocząsteczkowych jest zbudowana z wielkiej liczby, nie mniejszej niż 10000, powtarzających się i połączonych ze sobą identycznych elementów podstawowych, nazywanych merami. Dlatego też związki wielkocząsteczkowe noszą również nazwę polimerów.

Klasyfikacja związków wielkocząsteczkowych

Podział polimerów może być dokonany w oparciu o szereg różnych kryteriów. **Ze względu na pochodzenie** można je podzielić na:

- 1) **naturalne**, występujące w przyrodzie (celuloza, białko, kauczuk);
- 2) **otrzymywane z polimerów pochodzenia naturalnego** w wyniku chemicznej zmiany właściwości polimerów naturalnych;
- 3) **syntetyczne**, wytwarzane w drodze reakcji chemicznej ze związków małowcząsteczkowych (monomerów).

Ze względu na rodzaj reakcji chemicznej prowadzącej do otrzymania syntetycznych związków wielkocząsteczkowych można wyróżnić ich trzy rodzaje: polimery, polimery kondensacyjne i polimery addycyjne.

1. **Polimery** są związkami wielkocząsteczkowymi, które powstają w wyniku łączenia się prostych cząsteczek, zwanych monomerami, poprzedzonych rozerwaniem występującego w nich wiązania podwójnego.
2. **Polimery kondensacyjne** są związkami wielkocząsteczkowymi tworzącymi się przez połączenie jednakowych lub różnych cząsteczek o dwu różnych grupach funkcyjnych, czemu towarzyszy wydzielenie cząsteczek prostych związków (wody, amoniaku, chłorowodoru, itp.). Szczególnie podatne do kondensacji są aldehydy, ketony i estry, zawierające wodór przy pierwszym, licząc od grupy funkcyjnej, atomie węgla. Do polimerów kondensacyjnych należy grupa związków wielkocząsteczkowych zwanych potocznie żywicami. Największe znaczenie mają żywice fenolowo-formaldehydowe, aminowo-formaldehydowe, alkidowe i silikonowe.
3. **Polimery addycyjne** tworzą się na skutek przemieszczenia wodoru pomiędzy cząsteczkami dwu różnych związków, bez wydzielenia jakichkolwiek innych produktów reakcji poza polimerem.

Polimer nie stanowi jednego indywidualnego związku chemicznego o ściśle określonych właściwościach fizykochemicznych, lecz jest mieszaniną makrocząsteczek o różnej masie cząsteczkowej.

Polimery mogą mieć **strukturę jedno-, dwu- lub trójwymiarową**. W przypadku struktury liniowej (jednowymiarowej), zwanej też nitkowatą, cząsteczki mogą być ułożone równoległe do siebie, zwinięte w kłębek lub wzajemnie poprzeplatane. Tego rodzaju struktura jest charakterystyczna dla polietylenu, polipropylenu, poliestrów i poliamidów – dzięki niej polimery te wykazują dużą wytrzymałość i elastyczność. Łatwo jednak ulegają rozprowadzaniu w rozpuszczalnikach oraz stopieniu po podgrzaniu. Przez mechaniczne orientowanie tego rodzaju cząsteczek, polegające na równoległym uszeregowaniu makrocząsteczek, można uzyskiwać z nich włókna i folie. Struktura trójwymiarowa powstaje w wyniku łączenia się ze sobą cząsteczek o strukturze liniowej lub rozgałęzionej za pomocą mostków. Związki o tej strukturze są przeważnie ciałami stałymi lub kauczukopodobnymi, nietopliwymi i trudno rozpuszczalnymi. Plastyczność i elastyczność maleje wraz ze wzrostem liczby mostków.

Klasyfikacja tworzyw sztucznych

W zależności od rodzaju związku wielkocząsteczkowego użytego do produkcji tworzywa sztucznego można wyróżnić:

- 1) tworzywa sztuczne polimeryzacyjne,
- 2) tworzywa sztuczne polikondensacyjne,
- 3) tworzywa sztuczne poliaddycyjne.

Przyjmując za podstawę klasyfikacji **właściwości użytkowe i technologiczne** tworzyw sztucznych można je podzielić na dwie grupy:

- 1) elastomery,
- 2) plastomery.

Elastomery są to takie tworzywa, które podczas rozciągania w temperaturze pokojowej wydłużają się ponad 100 %. Do tej grupy tworzyw sztucznych zalicza się wszystkie odmiany kauczuku i poliizobutylen.

Plastomery są to takie tworzywa, których wydłużenie podczas rozciągania w temperaturze pokojowej nie przekracza 100 %. Pod niewielkim obciążeniem ulegają one nieznacz-

nym odkształceniom, poddawane zaś wzrastającemu obciążeniu zaczynają odkształcać się plastycznie, a następnie ulegają mechanicznemu zniszczeniu.

W grupie plastomerów wyróżnia się trzy rodzaje tworzyw:

- 1) termoplastyczne (termoplasty),
- 2) termoutwardzalne (termoreaktywne),
- 3) chemoutwardzalne.

Tworzywa termoplastyczne mięknią przy podwyższeniu temperatury, a po oziębieniu wracają do pierwotnego stanu, zachowując poprzednie właściwości, takie jak rozpuszczalność czy topliwość. Do termoplastów zalicza się większość tworzyw polimeryzacyjnych, a ponadto poliamidy, poliwęglany, polisulfony, termoplastyczne pochodne celulozy, poliestry.

Tworzywa termoutwardzalne przy wzroście temperatury stają się plastyczne, a następnie w wyniku reakcji powodujących utworzenie struktury trójwymiarowej twardnieją, stają się nietopliwe i nierozpuszczalne. Najważniejszymi przedstawicielami tej grupy tworzyw są fenoplasty i aminoplasty.

Tworzywa chemoutwardzalne ulegają utwardzeniu już w temperaturze pokojowej pod wpływem działania specjalnych substancji chemicznych zwanych utwardzaczami. Reakcje takie przebiegają z większą szybkością w temperaturach podwyższonych. Przykładem tych tworzyw mogą być żywice poliestrowe nienasycone, epoksydowe i uretanowe.

Kolejnym kryterium podziału tworzyw sztucznych jest ich **zachowanie się w płomieniu**. Mogą one być:

1. **Niepalne**: politetrafluoroetylen (PTFE, teflon), polifenylenosiarczek (PPS).
2. **Palne, ale gasnące po wyjęciu z płomienia**. Do tej grupy tworzyw należą: aminoplasty melaminowe (MF), aminoplasty mocznikowe (UF), fenoplasty (FP, PF), silikon (SI), poliamidy (PA), poliestry (na przykład PET), poliwęglany (PW, PC), polichlorek winylu (PCW, PVC), polichloropren (kautucz neoprenowy), galalit (kazeinit, sztuczny róg, CS).
3. **Płonące po wyjęciu z płomienia**. Przykładami takich tworzyw są: poliizopren (kautucz), poliuretany (PUR), polimetakrylan metylu (PMMA), polietylen (PE), polipropyleń (PP), żywice epoksydowe (EP), polialkohol winylowy (PAW, PVAL), polistyren (PS), polioctan winylu (POW, PVAC), octan celulozy (CA), celofan, azotan celulozy (nitroceluloza, CN).

Do przetwórstwa na wyroby użytkowe używa się zwykle tworzyw sztucznych w postaci żywic, tłoczyw lub półwyrobów (półfabrykatów).

Żywice mogą występować jako tak zwane żywice techniczne i są stosowane do bezpośredniego przetwórstwa lub stanowią surowiec wyjściowy do wytwarzania tłoczyw, laminatów, farb i lakierów, klejów i kitów, past lub kompozycji proszkowych do otrzymywania powłok. Żywice techniczne są dostarczane użytkownikom w postaci cieczy o różnej konsystencji, najczęściej gęstopłynnej. W skład ich mogą wchodzić różne środki pomocnicze, jak wypełniacze, zmiękczacze, pigmenty lub barwniki.

Tłoczywa są to półprodukty do formowania wyrobów użytkowych z tworzyw sztucznych pod ciśnieniem i w podwyższonej temperaturze. Otrzymuje się je z żywic z dodatkiem wypełniaczy i innych środków pomocniczych. Mogą mieć postać proszku, granulek, krajanki lub skrawków tekstylnych nasyconych żywicą.

Półfabrykaty z tworzyw sztucznych uzyskują postać wyrobu gotowego po odpowiedniej obróbce wykończeniowej, która nadaje im ostateczny kształt użytkowy. Są one dostarczane w postaci folii, płyt, bloków, rur, prętów, węży. Do półwyrobów z tworzyw sztucznych zalicza się również laminaty wytwarzane w postaci płyt, rur, prętów.

Laminaty (wyroby warstwowe) są utworzone z wielu warstw nośnika, złączonych w całość (zazwyczaj pod zwiększonym ciśnieniem) za pomocą żywicy. W charakterze nośników stosuje się najczęściej tkaniny z włókna szklanego, tkaniny bawełniane lub azbestowe i papier. Do nasycania tych nośników używane są, przede wszystkim, żywice poliestrowe, epoksydowe, fenolowe, aminowe. Półwyroby z laminatów są materiałami sztywnymi i można je obrabiać mechanicznie.

Właściwości tworzyw sztucznych i ich zastosowanie

Gęstość różnych tworzyw sztucznych waha się w granicach od 0,9 do 2,2 g/cm³; istnieją też tworzywa sztuczne specjalnego typu (tworzywa piankowe) o gęstości 0,02–0,1 g/cm³. Wytrzymałość niektórych tworzyw sztucznych przewyższa nawet wytrzymałość niektórych gatunków stali, żeliwa, duraluminium i innych metali. Pod względem odporności chemicznej tworzywa sztuczne nie mają sobie równych wśród metali. Są one odporne nie tylko na działanie wilgoci powietrza, lecz także takich agresywnych środków chemicznych, jak kwasy i zasady. Tworzywa sztuczne są zazwyczaj dielektrykami. Obecnie znany jest szereg tworzyw sztucznych odznaczających się dużą odpornością na działanie wysokich i niskich temperatur, co umożliwia ich zastosowanie do produkcji wyrobów pracujących w szerokich granicach temperatur.

Jednym z największych odbiorców tworzyw sztucznych jest **budownictwo**. Wykorzystywane są one do produkcji wykładzin podłogowych (pPVC – zmięczony PVC), rur ciśnieniowych do wody pitnej (uPVC – niezmięczony PVC), rur do ciepłej wody oraz w systemach ogrzewania mieszkań (chlorowany PVC), rur do kanalizacji wewnętrznej (PVC i PP), rurek elektroinstalacyjnych (uPVC) do prowadzenia przewodów elektrycznych, okien, drzwi i rynien (uPVC), izolacji termicznych (spieniony PS), pianek poliuretanowych, pokryć dachowych (kompozyt polimerowo-bitumiczny wzmocniony siatką poliestrową), okładzin zewnętrznych budynków (siding), tapet zmywalnych (pPVC), farb emulsyjnych, lakierów i klei. Wyroby te powinny mieć atesty Państwowego Zakładu Higieny, Instytutu Techniki Budowlanej, Instytutu Pożarnictwa.

Polichlorek winylu, dzięki szerokim możliwościom modyfikacji, zajmuje jedną z czołowych pozycji wśród materiałów polimerowych stosowanych w **medycynie** (pojemniki na płyny odżywcze i dożylny, dreny, węże, rękawice). Niskociśnieniowy PE używany jest do sporządzania endoprotez stawu biodrowego. Sztuczne komory serca wytwarzane są z kauczuków poliuretanowych.

Ponad 30% produkowanych materiałów polimerowych zużywa **przemysł opakowaniowy**. Jako przykład można podać: butelki z PET – wody mineralne, napoje chłodzące, oleje jadalne, butelki z poliolefin – przemysł chemiczny i owocowo-warzywny, butelki z PVC – oleje jadalne, wody mineralne, kanistry z PE, kontenery typu „big bag” z tkanin PP – sypkie materiały, przemysł chemiczny i budowlany, folie termokurczliwe i rozciągliwe – formowanie ładunków paletowych, pudełka i pojemniki na środki kosmetyczne produkowane metodą wtrysku, kształtki styropianowe – zabezpieczenie sprzętu elektronicznego, pojemniki na jaja, opakowania termoformowane z folii PS – produkty spożywcze, na przykład na margarynę, opakowanie typu blister – opakowania tabletek, kartony z laminatów – soki owocowe, napoje, mleko.

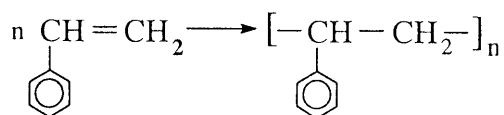
O przyszłym zastosowaniu tworzyw decydować będą między innymi: możliwość użytkowania w długim okresie, możliwość wielokrotnego użytkowania (butelki), możliwość recyklingu, podatność na biodegradację, brak alternatywnego materiału naturalnego, obojętność fizjologiczna.

Oprócz niewątpliwych zalet tworzyw sztucznych niektóre z ich składników mogą nie być obojętne dla zdrowia ludzi i zwierząt. Na przykład ftalany należą do czynników aktywnych hormonalnie. Wiążą się one z receptorami hormonów w organizmie. Czasami mogą

3.3.2. Otrzymywanie polistyrenu metodą perełkową

3.3.2.1. Polimeryzacja

Jedną z reakcji tworzenia związków wielkocząsteczkowych jest reakcja polimeryzacji, która polega na łączeniu się ze sobą monomerów związku w makrocząsteczkę. W czasie powstawania makrocząsteczki nie są wydzielane produkty uboczne, jak ma to miejsce przy polimeryzacji kondensacyjnej (polikondensacji). Polimeryzacji ulegają związki zawierające wiązania nienasycone. Wiązania te są wysycane przez przyłączenie cząsteczek monomeru. Reakcję polimeryzacji (na przykładzie styrenu) można ogólnie zapisać następująco:



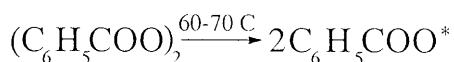
Polimeryzacja jest reakcją łańcuchową, do której zapoczątkowania niezbędne jest utworzenie odpowiedniej liczby rodników. Rodnik utworzony z jednego monomeru zwiększa swą masę cząsteczkową (przez przyłączenie następnych cząsteczek monomeru) bez obniżenia reaktywności. Energia potrzebna do przekształcenia cząsteczki obojętnej w rodnik i zapoczątkowania reakcji jest znacznie większa niż energia przyłączenia dalszych monomerów. Podczas polimeryzacji makrocząsteczka powstaje natychmiastowo, osiągając praktycznie od razu znaczną masę cząsteczkową, określoną warunkami reakcji. W czasie polimeryzacji mamy do czynienia z ciągłym przyrostem ilości wielkocząsteczek, a nie z powiększaniem ich masy cząsteczkowej.

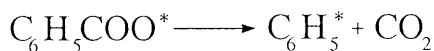
W zależności od mechanizmu inicjowania rozróżnia się polimeryzację: rodnikową, jonową (kationową i anionową) oraz koordynacyjną.

Polimeryzacja rodnikowa zachodzi dzięki powstaniu w środowisku reakcji aktywnych wolnych rodników, zdolnych do przyłączenia cząsteczki monomeru. Źródłem rodników mogą być same monomery, z których wolne rodniki powstają pod wpływem podwyższonej temperatury, światła lub promieniowania jonizującego. Najczęściej jednak reakcję inicjuje się przez wprowadzenie do monomeru substancji łatwo rozkładającej się z wytworzeniem rodników. Takimi substancjami mogą być nadtlenki, wodorotlenki, azozwiązki. Szybkość rozpadu wymienionych związków zależy od ich budowy i temperatury. Szybkość inicjowania polimeryzacji można więc regulować przez dodatek odpowiedniego inicjatora oraz przez wybór parametrów procesu. Polimeryzacji według mechanizmu rodnikowego ulegają takie substancje, jak: etylen, alkohol winylowy, octan winylu, styren, metakrylan metylu, butadien, chloropren. Reakcja wzrostu łańcucha polega na przyłączaniu do aktywnego rodnika kolejnych cząsteczek monomeru. Szybkość wzrostu łańcucha jest bardzo duża w porównaniu z szybkością inicjacji. Polimeryzacja przebiega tym szybciej, im wyższa jest temperatura. Ze wzrostem temperatury maleje jednak masa cząsteczkowa polimeru (tabela 3.3.2.1). Czas potrzebny do otrzymania łańcucha składającego się z 1000 jednostek monomeru jest rzędu $10^{-3} - 10^{-2}$ sekund.

Reakcja polimeryzacji rodnikowej na przykładzie styrenu składa się z następujących etapów:

1. Tworzenie rodników z nadtlenu benzoilu





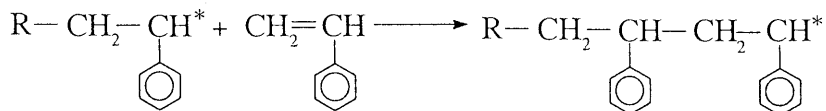
W polimeryzacji biorą udział oba rodniki: C_6H_5^* i $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^*$.

2. Początek tworzenia łańcucha



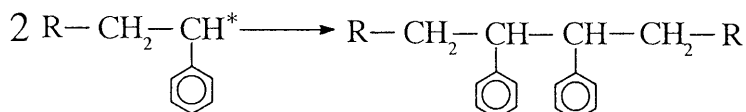
gdzie: R^* – rodnik inicjatora.

3. Wzrost łańcucha

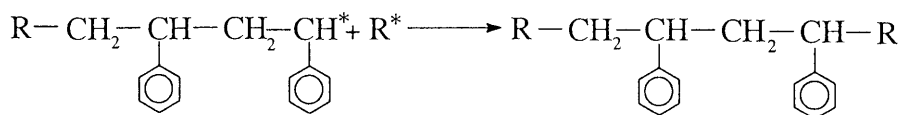


4. Zakończenie wzrostu łańcucha

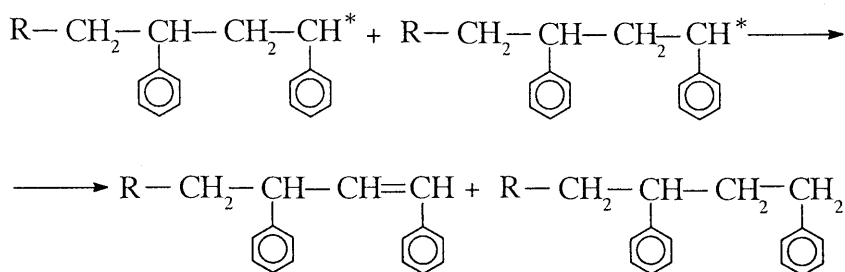
a) rekombinacja rodników



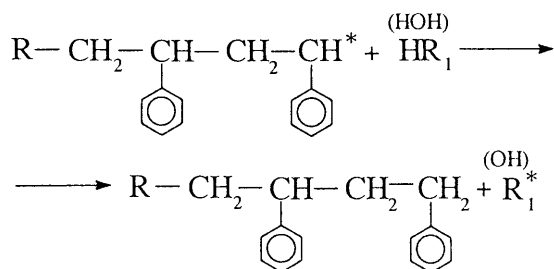
lub



b) przeniesienie atomu wodoru pomiędzy dwoma rodnikami



c) z udziałem rozpuszczalnika



gdzie: R_1 – rodnik mogący inicjować nowy łańcuch

Tabela 3.3.2.1. Wpływ ilości inicjatora (nadtlenku benzoilu) i temperatury polimeryzacji na początkową szybkość procesu* oraz masę cząsteczkową otrzymanego polimeru

Nadtlenek benzoilu [% wag.]	Temperatura 27°C		Temperatura 50°C	
	Szybkość początkowa*	Masa cząsteczkowa	Szybkość początkowa*	Masa cząsteczkowa
0,0	0,00046	–	0,045	5 000 000
0,2	0,04	–	0,4	2 000 000
0,4	0,06	2 800 000	0,56	1 500 000
1,0	0,08	1 700 000	0,90	1 000 000
2,0	0,13	1 250 000	1,25	700 000
4,0	0,18	770 000	2,0	540 000
6,0	0,23	600 000	2,0	400 000

*) szybkość wyrażona procentem przereagowania monomeru w ciągu 1 godziny

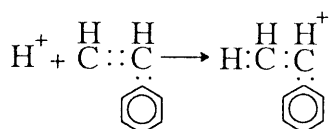
Polimeryzacja jonowa (anionowa i kationowa) jest rodzajem polimeryzacji, która przebiega przez etap tworzenia się jonu (kationu lub anionu).

Katalizatorami polimeryzacji kationowej są kwasy protonowe lub kwasy Lewisa (AlCl_3 , BF_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , AlBr_3 ,) aktywowane dodatkiem co-katalizatora (będącego źródłem protonów lub innych jonów dodatnich), którym najczęściej jest woda w ilościach śladowych. Charakterystyczną cechą polimeryzacji kationowej jest jej duża szybkość w niskich temperaturach.

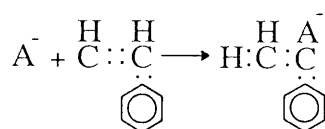
Katalizatorami polimeryzacji anionowej są metale alkaliczne, wodoroki, wodorotlenki, amidki, alkoholany i sole słabych kwasów oraz związki metaloorganiczne. Polimeryzacja tego typu wymaga prowadzenia procesu w warunkach całkowicie bezwodnych i bez dostępu tlenu.

Poniżej przedstawiono jonowy (kationowy i anionowy) mechanizm aktywacji na przykładzie styrenu:

aktywacja kationowa



aktywacja anionowa



Polimeryzacja koordynacyjna jest typem polimeryzacji prowadzącej do otrzymania polimerów o regularnej budowie przestrzennej, najczęściej izotaktycznej. Reakcja polimeryzacji przebiega w obecności katalizatorów mających budowę kompleksów, tak zwanych katalizatorów Zieglera-Natty. Powstają one w wyniku reakcji halogenków metali o zmiennej wartościowości, na przykład TiCl_4 lub VCl_3 , z organicznymi pochodnymi metali grup I – III, jak $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgI}$. Polimeryzacja tego typu różni się od innych rodzajów polimeryzacji tym, że każda kolejno przyłączona cząsteczka monomeru jest wstępnie skoordynowana przez atom metalu katalizatora. Dzięki temu uzyskuje ona stałą orientację przestrzenną względem rosnącego łańcucha, co umożliwia powstawanie polimerów o regularnej budowie. Proces polimeryzacji koordynacyjnej prowadzi się najczęściej w środowisku rozpuszczalnika, w temperaturze pokojowej lub wyższej.

3.3.2.2. Metody polimeryzacji

Polimeryzację można realizować, także w skali przemysłowej, czterema metodami:

- w fazie jednorodnej,
- w emulsji,
- w suspensji,
- w rozpuszczalniku.

Polimeryzacja w fazie jednorodnej, zwana również polimeryzacją blokową lub w masie, charakteryzuje się tym, że zachodzi w środowisku monomeru. W przypadku polimeryzacji blokowej można stosować aktywatory rodnikowe lub jonowe. Bardzo często do zainicjowania polimeryzacji w bloku wystarczy podwyższenie temperatury. Polimeryzację blokową przeprowadza się na skalę laboratoryjną w zatopionych ampułach szklanych, które ogrzewa się do odpowiedniej temperatury. Po skończonej polimeryzacji otrzymuje się produkt w postaci bloku o kształcie naczynia, w którym zachodziła reakcja. W skali przemysłowej ten typ polimeryzacji prowadzi się w sposób okresowy lub ciągły.

Metodą blokową trudno jest otrzymać polimer o jednakowych właściwościach w całej masie. Silnie egzotermiczny charakter reakcji oraz mały współczynnik przewodnictwa cieplnego powstającego polimeru powodują, że odprowadzenie ciepła reakcji z jej środowiska jest utrudnione. Istnieje więc możliwość powstawania miejscowych przegrzań wewnątrz bloku. Wzrost temperatury wewnątrz masy powoduje także przyspieszenie reakcji, co jest równoznaczne z powstawaniem polimeru o mniejszej masie cząsteczkowej bądź ewentualną degradacją polimeru. Na skale przemysłowej tym sposobem produkuje się tylko trzy podstawowe polimery: polietylen (nisko- i wysokociśnieniowy), polistyren i polimetakrylan metylu.

Emulsyjny sposób prowadzenia polimeryzacji wymaga zdyspergowania monomeru w fazie ciągłej, najczęściej w wodzie zawierającej emulgator (substancję obniżającą napięcie powierzchniowe). Stabilizatorami emulsji są żelatyna, kazeina, skrobia. Inicjatorami są najczęściej nadtlenki rozpuszczalne w wodzie lub monomerze, na przykład nadsiarczan potasu. W metodzie emulsyjnej nie występują trudności z odprowadzaniem ciepła, dzięki temu produkt jest bardziej jednolity pod względem wielkości makrocząstek. Szybkość reakcji jest także większa niż w metodzie blokowej. Po zakończeniu polimeryzacji polimer pozostaje najczęściej w postaci subtelnej zawiesiny koloidalnej. Oddziela się go przez koagulację, wywoływaną dodatkiem stężonego roztworu elektrolitu, tzw. wysalaniem polimeru. Konieczność wysalania, sączenia i odmywania emulgatorów z końcowego produktu jest wadą tego sposobu polimeryzacji. Polimeryzacja emulsyjna jest metodą wszechstronną, stosowaną w produkcji elastomerów dienowych i lateksów używanych do produkcji farb.

Na skalę przemysłową najczęściej prowadzi się **polimeryzację suspensyjną**, zwaną również w **zawiesinie** lub **perelkową**. Stosuje się ją między innymi do produkcji polichlorku winylu. Polimeryzacja przebiega w małej kropelce monomeru zawieszony w wodzie. Celem otrzymania oddzielnych kropelek monomer z rozpuszczonym inicjatorem dysperguje się w środowisku wodnym z dodatkiem koloidu ochronnego, przeciwdziałającego sklejanemu się kuleczek. Wielkość kropelek (a w końcu ziaren polimeru) zależy w dużym stopniu od szybkości mieszania, kształtu mieszadła i naczynia, a także od stosunku ilości wody do ilości monomeru. Zaletą tego sposobu polimeryzacji jest otrzymywanie produktu w postaci drobnych kulek – perełek, dających się łatwo odsączyć lub odwirować. Etap koagulacji jest niepotrzebny – kuleczki same opadają na dno naczynia.

Polimeryzacja w roztworze (rozpuszczalniku), zachodząca w różnego rodzaju rozpuszczalnikach, na przykład: czterochlorku węgla, nasyconych węglowodorach alifa-

tycznych (n-heksan, n-heptan). Rozpuszczalniki muszą być dużej czystości, aby zapobiec ewentualnym zatruciom katalizatorów. Rozcieńczenie monomeru rozpuszczalnikiem umożliwia rozprawienie ciepła, wydzielającego się podczas polimeryzacji, w większej masie. Dzięki temu łatwiej można odprowadzić nadmiar ciepła i opanować wzrost temperatury w procesie. Również lepkość roztworu podczas polimeryzacji wzrasta o wiele wolniej niż w procesie blokowym – ułatwia to mieszanie i przeponową wymianę ciepła. Polimeryzację w roztworze można prowadzić przy pomocy dwóch metod.

Pierwsza z nich polega na zastosowaniu rozpuszczalników rozpuszczających monomer i powstający polimer, co powoduje otrzymanie roztworu polimeru w rozpuszczalniku. Powstające polimery mają stosunkowo małą masę cząsteczkową, zwiększającą się wraz ze wzrostem stężenia monomeru w rozpuszczalniku. Otrzymane roztwory polimeru mogą być używane bezpośrednio jako lakiery lub kleje i dlatego często metoda ta nazywana jest metodą lakierową.

Druga metoda polega na użyciu do reakcji polimeryzacji substancji rozpuszczającej tylko monomer. Powstający polimer wytrąca się ze środowiska reakcji w postaci bardzo drobnego proszku lub tworzy zawiesinę, którą oddziela się przez wirowanie lub sączenie. Tą metodą otrzymuje się na skalę przemysłową polipropylen.

3.3.2.3. Opis ćwiczenia

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie z techniką prowadzenia polimeryzacji metodą perełkową.

Zadania

1. Przeprowadzić polimeryzację styrenu metodą perełkową.
2. Określić wydajność otrzymanego polimeru.
3. Wyznaczyć masę cząsteczkową polistyrenu (według opisu w rozdziale 5.7).

Sprzęt i odczynniki

Sprzęt

1. Ultratermostat.
2. Zestaw laboratoryjny do polimeryzacji z rysunku 3.3.2.1.
3. Zlewka 2000 cm³.
4. Zestaw do sączenia pod próżnią.

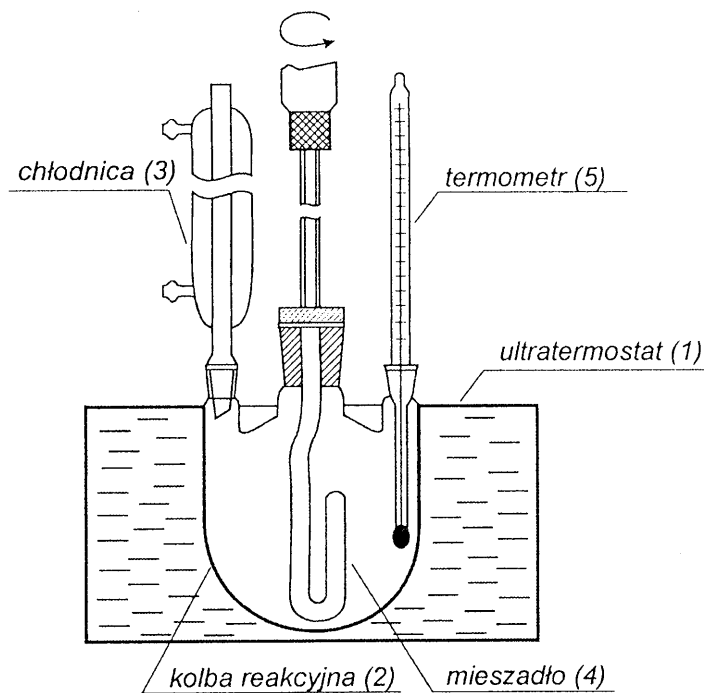
Odczynniki

1. Styren bez stabilizatora.
2. Żelatyna.
3. Nadtlenek benzoilu.
4. Woda destylowana.
5. Toluen do mycia zestawu do polimeryzacji.

Wykonanie ćwiczenia

Przed przystąpieniem do przeprowadzenia polimeryzacji pobrać od prowadzącego ćwiczenia styren (monomer). Następnie włączyć ultratermostat (obie grzałki – sterowaną i dodatkową, przyspieszającą ogrzewanie), nastawiając na termometrze kontaktowym wartość

90°C i zmontować zestaw do polimeryzacji według rysunku 3.3.2.1. W czasie montowania zestawu należy zwrócić uwagę na to, aby kolba reakcyjna (2) była zanurzona w kąpeli termostatu aż po boczne tubusy. Do kolby wlać 170 cm³ wody destylowanej z dodatkiem 1,7 g żelatyny. Mieszadło (4) należy ustawić pionowo, dokładnie w środku szyjki kolby; łopatki mieszadła powinny znaleźć się w odległości około 1 cm od dna kolbki. Następnie uruchomić napęd mieszadła (3) i chłodnicę wodną (4), odczekać do osiągnięcia w kolbie temperatury powyżej 80°C i wyłączyć grzałkę dodatkową. W międzyczasie należy przygotować 40 cm³ styrenu, rozpuszczając w nim około 1 g nadtlenu benzoilu.



Rysunek 3.3.2.1. Zestaw do polimeryzacji styrenu metodą perelkową

Po osiągnięciu przez zawartość kolby reakcyjnej żądanej temperatury (85–90°C) wlać do niej styren z inicjatorem. Obroty mieszadła muszą być tak dobrane, aby na powierzchni mieszaniny reakcyjnej w kolbie widoczne były "tłuste" krople styrenu, jak „oka w rosole”. Wielkość kropeł styrenu i ich stabilność decyduje o jakości końcowego produktu. W czasie polimeryzacji nie należy dopuścić do dużych zmian obrotów mieszadła (stałe kontrolować obroty). Po upływie około 3,5–4 godzin polimeryzacja powinna być zakończona.

Po zakończeniu procesu rozmontować zestaw przez podniesienie chłodnicy i mieszadła wraz z ich uchwyty do góry i wyjęcie kolby z ultratermostatu. Zawartość kolby należy przelać do zlewki zawierającej dużą ilość zimnej wody i odczekać, aż perełki opadną na dno. Następnie zdekantować mlecznobiałą ciecz wraz z pływającymi po jej powierzchni fragmentami ciał stałych, zostawiając w zlewce tylko niewielką ilość cieczy. Do zlewki wlać nową porcję wody i powtarzać dekantację, aż woda nad warstwą perełek polistyrenu będzie klarowna. Po ostatniej dekantacji resztkę wody z perełkami przelać na sącdek z bibuły, umieszczony w lejku Büchnera i odsączyć pod próżnią. Uzyskany produkt wysuszyć w temperaturze nie wyższej niż 60°C. Po wysuszeniu polistyren zważyć i obliczyć wydajność polimeryzacji (gęstość styrenu wynosi 0,8 g/cm³). Po zakończeniu procesu polimeryzacji należy starannie oczyścić mieszadło i kolbę, w razie potrzeby wymyć toluenem.

Literatura

1. Pielichowski J., Puszyński A., *Technologia tworzyw sztucznych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1998.
2. Nicholson J.W., *Chemia polimerów*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1996.
3. Przygocki W., *Metody fizyczne badań polimerów*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1990.
4. Błędzki A., Spychaj S., Spychaj T., *Masa cząsteczkowa i polidispersja polimerów*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1987.
5. *Poradnik fizykochemiczny*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1974.
6. Brzozowski Z., *Chemia tworzyw sztucznych*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1970.

5.7. Oznaczanie masy cząsteczkowej polimerów

5.7.1. Badania właściwości polimerów

O przydatności polimeru i możliwości jego zastosowania do różnych celów decydują jego właściwości mechaniczne, dielektryczne, optyczne, cieplne, odporność na starzenie oraz odporność chemiczna. Dla określenia wymienionych cech konieczny jest pomiar szeregu wielkości charakteryzujących daną właściwość polimeru. Metody badania poszczególnych właściwości są ściśle określone w odpowiednich normach. I tak, dla oceny cech mechanicznych polimeru należy poznać jego podstawowe parametry, na przykład moduł sprężystości, udarność, twardość, wydłużanie przy obciążeniu, wytrzymałość na zginanie, ściskanie, rozciąganie.

Właściwości danego rodzaju polimeru zależą przede wszystkim od wielkości cząsteczek, a wpływ na nią ma sposób prowadzenia procesu polimeryzacji.

Masa cząsteczkowa polimerów może być określana przy pomocy metod chemicznych i fizycznych. Metody chemiczne polegają na oznaczeniu ilości grup funkcyjnych w polimerze, na przykład: aminowych, wodorotlenowych, karboksylowych. W przypadku polimerów nie posiadających grup funkcyjnych na przykład: polietylenu, polipropylenu, polistyrenu do oznaczenia masy cząsteczkowej mogą być stosowane wyłącznie metody fizyczne. Fizyczne metody wyznaczania masy cząsteczkowej dzielą się na cztery grupy:

1. Metody polegające na pomiarze lepkości roztworów (wiskozymetryczne).
2. Metody oparte na pomiarze ciśnienia osmotycznego, temperatury wrzenia lub krzepnięcia roztworów.
3. Metody polegające na pomiarze szybkości dyfuzji lub sedymentacji.
4. Metody polegające na pomiarze rozproszenia światła.

Najprostszą i najczęściej stosowaną metodą wyznaczania masy cząsteczkowej jest metoda wiskozymetryczna. Zależność między lepkością roztworu polimeru a jego masą cząsteczkową podaje wzór Standingera:

$$M = \frac{I}{K_m} \cdot \frac{\eta_{wl}}{c} \quad (5.7.1)$$

gdzie: K_m – stała charakterystyczna dla danego polimeru [100 cm³/g],

η_{wl} – lepkość właściwa,

c – stężenie roztworu [g/100 cm³].

Stała K_m uwzględnia wpływ budowy chemicznej polimeru na lepkość jego roztworów. Dla danego polimeru i rozpuszczalnika oraz temperatury K_m jest wielkością stałą. Dla większości polimerów wartość K_m została określona z dużą dokładnością za pomocą metody krioskopowej. Dzięki temu, w celu wyznaczenia masy cząsteczkowej w oparciu o wzór Standingera, wystarczy określić lepkość właściwą roztworu polimeru o danym stężeniu. W tabeli 5.7.1 podane zostały wartości K_m dla różnych rodzajów polimerów rozpuszczonych w różnych rozpuszczalnikach (dla stężeń w g/100 cm³).

Wiskozymetrycznie można wyznaczyć lepkość roztworu polimeru względem lepkości rozpuszczalnika, czyli lepkość względną (η_{wzgl}) z równania:

$$\eta_{wzgl} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t \cdot d}{t_0 \cdot d_0} \quad (5.7.2)$$

gdzie: η – lepkość dynamiczna roztworu polimeru w rozpuszczalniku,
 η_0 – lepkość dynamiczna rozpuszczalnika,
 t – czas wypływu roztworu polimeru przez kapilarę lepkościomierza,
 t_0 – czas wypływu rozpuszczalnika przez kapilarę lepkościomierza,
 d – gęstość roztworu polimeru,
 d_0 – gęstość rozpuszczalnika.

Przy małych stężeniach polimeru gęstości obu cieczy są prawie jednakowe i ewentualne różnice można zaniedbać, a wtedy równanie 5.7.2 przyjmuje postać:

$$\eta_{wzgl.} = \frac{t}{t_0} \quad (5.7.3)$$

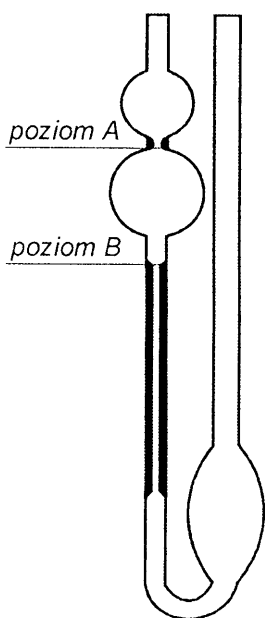
Stosując wzór na lepkość względną, należy pamiętać, aby roztwory używane do pomiaru lepkości nie miały większego stężenia wagowego niż 0,5 %.

Tabela 5.7.1. Wielkość stałej K_m dla różnych polimerów w zależności od rodzaju rozpuszczalnika i temperatury

Nazwa polimeru	Rozpuszczalnik	Temperatura °C	K_m [100 cm ³ /g]
Polistyren ataktyczny	Toluen	20	0,0000416
		25	0,000075
		30	0,000120
	Benzen	20	0,000123
Polipropylen ataktyczny	Benzen	25	0,00027
		30	0,000338
	Toluen	30	0,000218
Poliizobutylen	Benzen	25	0,00083
		30	0,00061
	Toluen	25	0,00087

Znając lepkość względną można obliczyć lepkość właściwą korzystając z równania:

$$\eta_{wł.} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{wzgl.} - 1 = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (5.7.4)$$



Następnie przy pomocy równania (5.7.1) można obliczyć masę cząsteczkową badanego polimeru.

Bardzo prostym i często stosowanym aparatem do pomiaru lepkości roztworów polimerów jest wiskozymetr Ostwalda-Pinkiewicza (rysunek 5.7.1). Oznaczanie lepkości tym przyrządem sprowadza się do pomiaru czasu wypływu przez kapilarę takich samych objętości roztworu polimeru i czystego rozpuszczalnika, w którym został rozpuszczony polimer.

5.7.2. Opis ćwiczenia

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wprowadzenie do wiskozymetrycznej metody wyznaczania masy cząsteczkowej polimerów.

Rysunek 5.7.1. Wiskozymetr Ostwalda-Pinkiewicza

Zadanie

Wyznaczyć masę cząsteczkową polistyrenu metodą wiskozymetryczną.

Sprzęt i odczynniki

1. Wiskozymetr Ostwalda-Pinkiewicza
2. Ultratermostat
3. Gruszka gumowa
4. Toluen.

Wykonanie ćwiczenia

Przed przystąpieniem do oznaczania lepkości należy sporządzić roztwór polistyrenu w toluenie. W tym celu do kolby miarowej (50 cm^3) przenieść zważoną dokładnie na wadze analitycznej odważkę polistyrenu – około $0,25\text{ g}$ i wlać około 30 cm^3 rozpuszczalnika (toluenu). Całość wytrząsać aż do całkowitego rozpuszczenia polistyrenu. Następnie dopełnić rozpuszczalnikiem zawartość kolby do kreski i jeszcze raz dokładnie wymieszać.

Następnie, przed przystąpieniem do pomiaru, należy przepłukać wiskozymetr (2–3 krotnie) cieczą, której czas wypływu będzie mierzony. Do wiskozymetru wlać 10 cm^3 przygotowanego roztworu i włożyć go do ultratermostatu. W czasie pomiaru wiskozymetr winien być dokładnie termostatowany. Temperatura ta musi być zgodna z danymi zawartymi w tabeli 5.7.1 (dla toluenu 30°C), gdyż tylko w takim wypadku możemy korzystać z podanej w tabeli wartości stałej K_m .

W momencie wyrównania temperatur w wiskozymetrze i cieczy w naczyniu termostatującym należy przetłoczyć roztwór (za pomocą gruszki) do ramienia z kapilarą. Poziom cieczy w wiskozymetrze powinien znajdować się w połowie górnej banieczki przyrządu. Po odjęciu gruszki od przyrządu poziom cieczy powinien wolno opadać. W momencie zrównania poziomu cieczy w wiskozymetrze z poziomem A należy włączyć sekundomierz i zmierzyć czas przepływu roztworu na drodze pomiędzy tym poziomem, a poziomem B. Pomiar należy powtórzyć przynajmniej trzykrotnie, a potem obliczyć średni czas przepływu cieczy przez wiskozymetr.

Następnie należy przeprowadzić pomiar, w sposób identyczny, dla czystego rozpuszczalnika użytego do rozpuszczenia polistyrenu (toluenu), po uprzednim przepłukaniu wiskozymetru tym rozpuszczalnikiem.

Niezbędne do obliczeń wartości i dane uzyskane w wyniku pomiarów umieścić w tabeli (jak w przykładzie tabeli 5.7.2).

Tabela 5.7.2. Wartości i dane do obliczenia masy cząsteczkowej polimeru

odważka polimeru [g]	
c – stężenie roztworu polistyrenu w rozpuszczalniku [$\text{g}/100\text{ cm}^3$]	
t – średni czas przepływu roztworu polimeru przez wiskozymetr [s]	
t_0 – średni czas przepływu czystego rozpuszczalnika [s]	
K_m – stała charakterystyczna dla danego roztworu polimeru [$100\text{ cm}^3/\text{g}$]	

Obliczenia masy cząsteczkowej polimeru

Znając czasy przepływu roztworu polimeru i czystego rozpuszczalnika, należy obliczyć η_{wl} korzystając z równania 5.7.4. Następnie obliczoną wartość η_{wl} należy wstawić do równania 5.7.1 i obliczyć masę cząsteczkową polimeru.

Literatura

1. Pielichowski J., Puszyński A., *Technologia tworzyw sztucznych*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1998.
2. Nicholson J.W., *Chemia polimerów*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1996.
3. Przygocki W., *Metody fizyczne badań polimerów*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1990.
4. Błędzki A., Spychaj S., Spychaj T., *Masa cząsteczkowa i polidispersja polimerów*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1987.
5. *Poradnik fizykochemiczny*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1974.
6. Brzozowski Z., *Chemia tworzyw sztucznych*, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, Warszawa 1970.