



FKITMCMXIX

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije



POLIMERI I POLIMERIZACIJSKI PROCESI

Ljerka Kratofil Krehula

krehula@fkit.hr

Heterogeni polimerizacijski procesi

1. Heterogena polimerizacija u masi
2. Heterogena polimerizacija u otopini
3. Suspenzijska polimerizacija
4. Emulzijska polimerizacija
5. Polimerizacija u plinskoj fazi
6. Međupovršinske polikondenzacije

1. Heterogena polimerizacija u masi

- **monomer i inicijator**
- ako polimer nije topljiv u vlastitom monomeru
- dolazi do odvajanja polimera i stvaranja dvofaznog sustava polimer-monomer
- **precipitirajuća polimerizacija**

2. Heterogena polimerizacija u otopini

- **monomer + inicijator + otapalo**
- **monomer topljiv u otapalu, polimer netopljiv**
- **otapalo odvodi toplinu reakcije**

Prednost:

malena viskoznost nastale smjese –
brže miješanje i prijenos topline

3. Suspenzijska polimerizacija

- reakcija se zbiva među česticama monomera dispergiranim u vodenom mediju
- **produkt:** suspenzija krutih čestica polimera
 - veličine 0,1-5 mm
- „perl” polimerizacija
- **monomer i polimer slabo topljivi** u vodi (ili nekom drugom otapalu koje se koristi)

Omjer monomera i vode: 1:2, a monomer je suspendiran u obliku kuglica (perli)

Inicijatori su najčešće organski peroksidi
- **topljivi u tekućoj fazi monomera**

Prednost:

- laka izmjena topline
- jednostavna regulacija temperature
- mala viskoznost sustava
- jednostavno odvajanje nastalog polimera

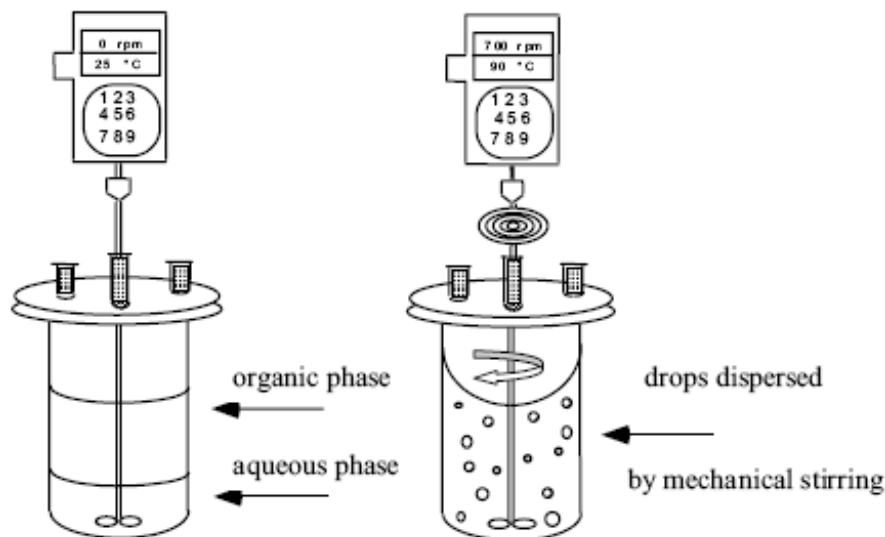
Nedostatak:

- gubitak stabilnosti disperzije – spajanje čestica u veće nakupine (sljepljivanje polimera)

Faze:

1. faza – period inicijacije

- početak polimerizacije, tj. prvi korak u nastajanju polimera (posljedica sudaranja kapljica monomera s radikalom inicijatora)
- mehaničko miješanje: sprečava se nastajanje velikih kapljica (*kapljice monomera razdvajaju se miješanjem*)



2. faza – period propagacije

- u ovoj fazi vrlo brzo mogu **nastati aglomerati perli**
- perle su viskozne i ljepljive i ne mogu se više razdvojiti miješanjem
- nastanak perli takve veličine iznad koje nije moguće stabilizirati suspenziju miješanjem - **sljepljivanje**
- **dodatak zaštitnog koloida (stabilizatora)**
sprečava nastajanje aglomerata perli
(zaštitni koloid *adsorbira se na površnu perli i sprečava njihovo sljepljivanje*)

Stabilizatori *u vodi topljivi polimeri:*

poli(vinil-alkohol), polimetakrilna kiselina,
škrob, želatina, derivati celuloze

netopljive anorganske tvari:

barijev sulfat, aluminijev hidroksid i dr.

Najvažniji problemi suspenzijske polimerizacije su:

- a) kako dobiti što jednoličniju suspenziju monomera u vodenoj fazi
- b) kako spriječiti sljepljivanje perli tijekom polimerizacije

3. **faza** – period terminacije

- dodatak stabilizatora suspenzije u 2. fazi spriječio je sljepljivanje perli, adsorbiranjem na njihovu površinu
- podizanje temperature reakcije da se postigne terminacija polimera
- perle postaju čvršće, suspendirane u vodi

Postizanje stabilne disperzije

- nastajanje polimera ujednačene kvalitete

Uvjeti

- a) potrebno je jednoliko miješanje da bi se spriječilo odvajanje dviju faza (monomer i voda) u slojeve uslijed razlike u gustoći
- b) između perli i vode mora postojati zaštitni film nekog stabilizacijskog sredstva
- c) miješanje mora biti dovoljno snažno: odvajanje perli, sprečavanje aglomeracije
- d) maksimalna veličina stabilne kapljice ovisi o brzini miješanja

Važni utjecaji tijekom provođenja suspenzijske polimerizacije:

1. Utjecaj brzine miješanja

2. Utjecaj dodatka zaštitnog koloida

3. Utjecaj temperature

Utjecaj brzine miješanja

Miješanje

- jedan od najvažnijih uvjeta za održavanje suspenzije

U **1. fazi** reakcije snažnim miješanjem postiže se *dispergiranje monomernih kapljica* u vodi.

Tijekom polimerizacije viskoznost kapljica se povećava i one postaju ljepljive te se *miješanjem sprečava* njihova aglomeracija.

Znatna *razlika u gustoći faza*, monomera i vode, utjecala bi na njihovo razdvajanje da nema snažnog miješanja.

Miješanje - efikasno odvođenje topline i sprečava taloženje polimera na stijenke reaktora.

Veća brzina miješanja $\Rightarrow$ sitnije perle polimera.

Jednadžba za veličinu perli

- švicarski istraživači, H. Hopff:

$$\log L_0 = a_{n\bar{D}} + b_n \log n + b_{\bar{D}} \log \bar{D} + b_n \log N_w$$

gdje je :

$\underline{L_0}$	=	veličina perli (promjer), cm
$\bar{D}$	=	promjer reaktora, cm
N_w	=	viskoznost otopine zaštitnog koloida
n	=	broj okretaja, s^{-1}
a, b	=	konstante

Osim **broja okretaja** u jedinici vremena za suspenzijsku polimerizaciju vrlo je važan i **oblik i vrsta miješalice**.

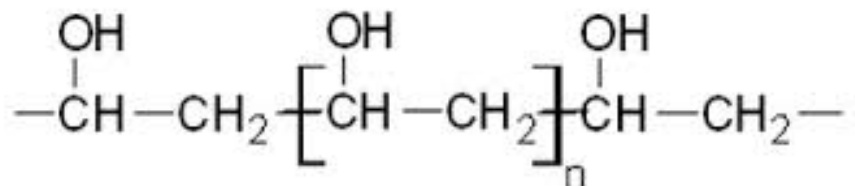
Znatan utjecaj na *veličinu čestica* ima i **omjer između monomera i suspenzijskog sredstva**.

Utjecaj zaštitnog koloida (stabilizatora)

Suspenzijski stabilizator

- mora se dodati u tijekom polimerizacije jer se viskoznost dispergiranih kapljica toliko povećava da *miješanje više nije dovoljno za održavanje stabilnosti suspenzije.*

poli(vinil-alkohol)



-površinski aktivna tvar koja se adsorbira na površinu svake kapljice: smanjuje površinsku napetost na graničnoj površini dispergirane i kontinuirane faze

Zaštitni koloid ima također utjecaj
na veličinu perli polimera.

Nedostatak upotrebe suspenzijskog stabilizatora:

može doći do pojave *penjenja* zbog smanjenja površinske napetosti vodene faze, u tom je slučaju potrebno koristiti reaktor s razbijačima pjene.

Utjecaj temperature

Reakcija suspenzijske polimerizacije:
vrlo osjetljiva na **temperaturu**.

- Obično se provodi pri $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, a na kraju se zagrijava do $\approx 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ u trećoj fazi gdje se postiže veća stabilnost i čvrstoća perli.

4. Emulzijska polimerizacija

- heterogena polimerizacija.
- **tekući monomer** *emulgira* se uz dodatak odgovarajućeg emulgatora tako da se *dobije emulzija* koja sadrži *okrugle čestice veličine 1-10 μ* .
- **polimer** se dobiva u obliku
stabilne emulzije- lateks

Emulzijska polimerizacija **bitno je različita** od ostalih načina polimerizacije.

Glavna razlika:

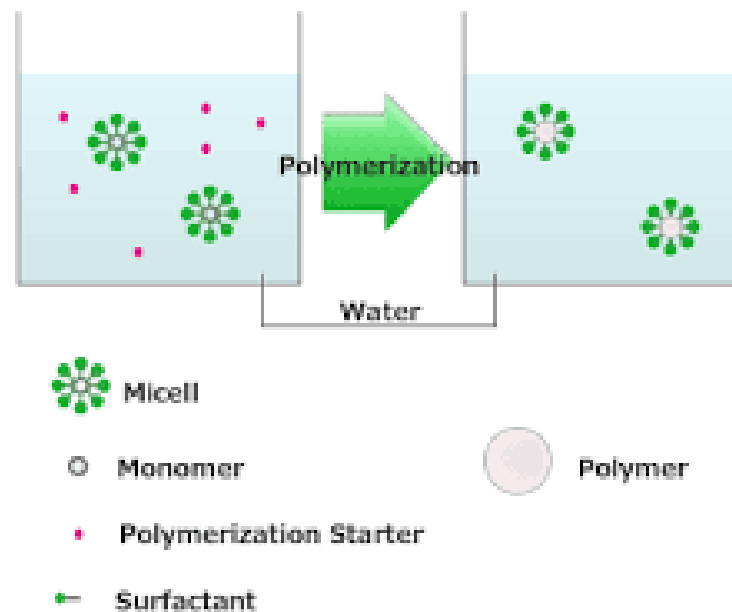
- polimerizacija se odvija u ***vrlo malenom volumenu***

Dobivanje polimera u tekućem stanju.

Komponente emulzijske polimerizacije:

- voda
- monomer- netopljiv u vodi
- inicijator - topljiv u vodi i
- emulgator - površinski aktivna tvar, sadrži hidrofilne i hidrofobne skupine.

Emulsion Polymerization



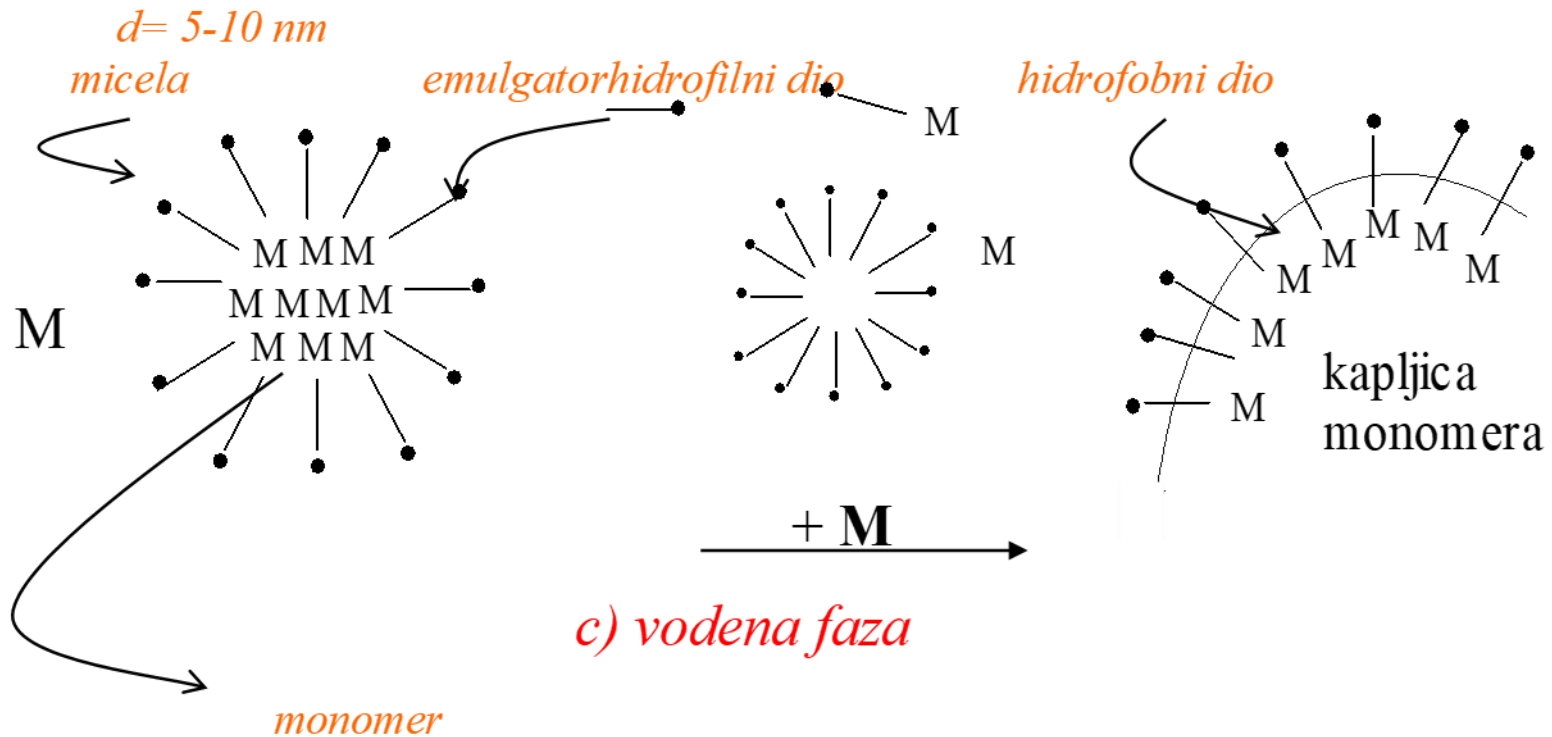
Na početku: trokomponentni sustav:

- a) koloidno dispergirane *micelle emulgatora nabubrene monomerom*
- b) *mikrokapi monomera*
- c) vodena faza koja obično sadrži:
 - *inicijator:hidroperoksid*
 - *elektrolit: stabilizira nastali lateks i kontrolira dimenzije čestica*
 - *pufer koji regulira brzinu inicijacije i povećava stabilnost lateksa*

Važne faze su:

1. faza prije inicijacije
2. faza inicijacije
3. faza prestanka nastajanja micela emulgatora
4. faza nestanka monomera, *propagacija*
5. kraj polimerizacije, *terminacija*

1. faza prije inicijacije

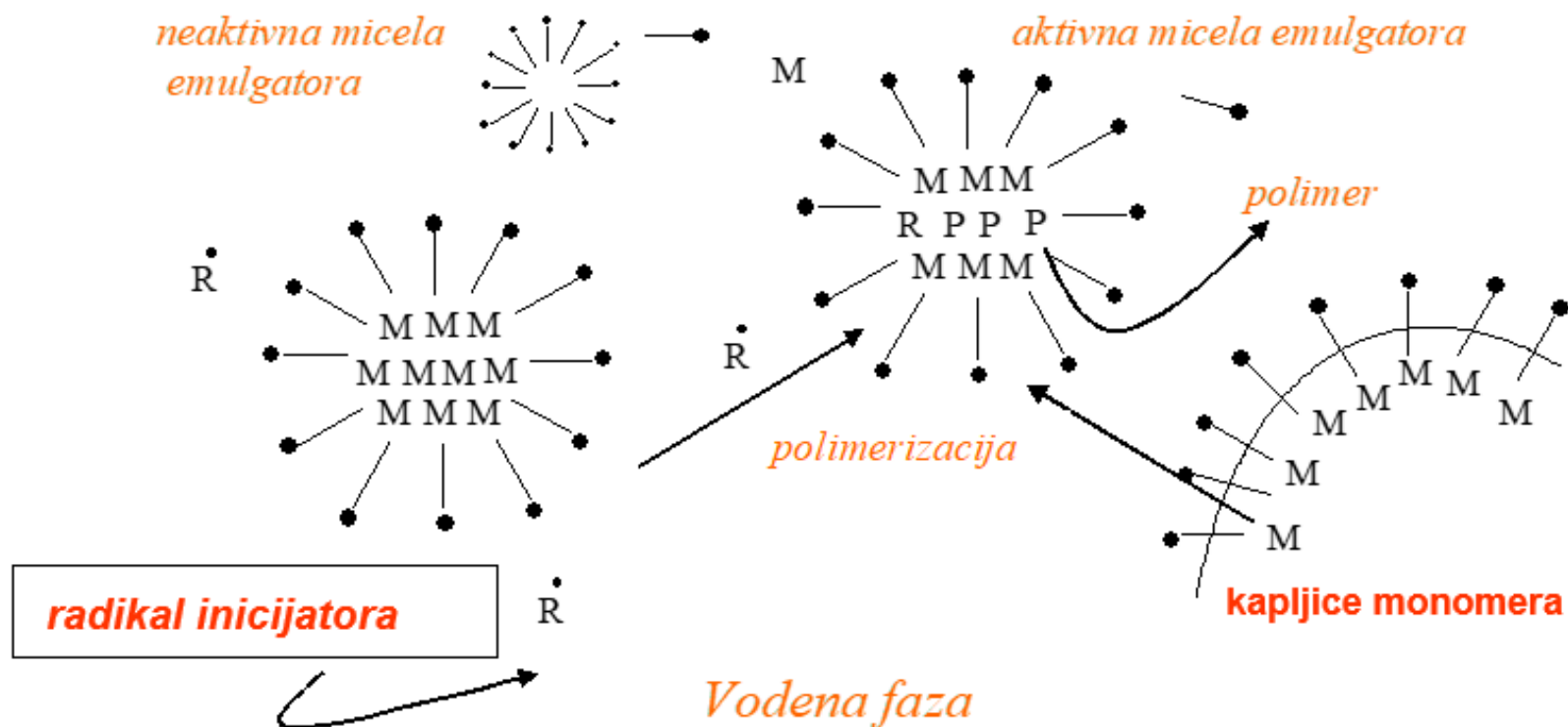


Faza koja prethodi polimerizaciji: vodena faza, kapljice monomera razdijeljene u vodi i micide emulgatora s monomerom.

Dodatkom u vodi *netopljivog monomera*, uz miješanje, **monomer** se razdijeli u *sitne kapljice*.

Molekule emulgatora stvaraju u *vodenoj fazi* micide u kojima su **hidrofobni** dijelovi orijentirani prema sredini micide, a **hidrofilni** prema vodenoj fazi.

2. faza inicijacije



Dodatak inicijatora - termičkim raspadom nastaje radikal $R^\bullet$, *započinje polimerizacija u micelama* i početak stvaranja polimera.



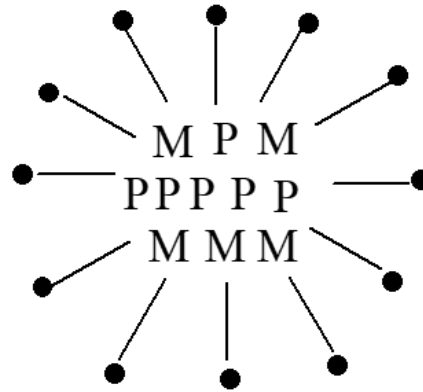
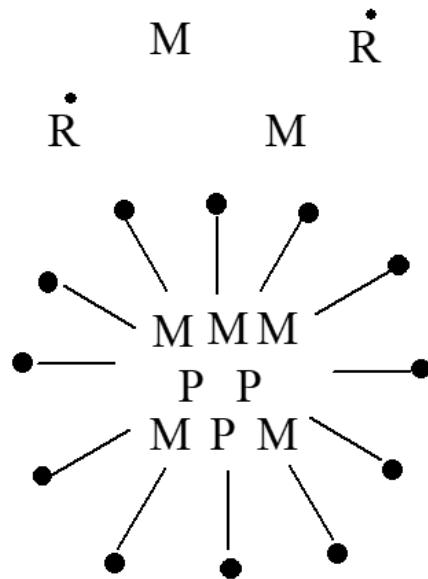
Time *započinje vrlo brzi rast polimera.*

Potrošeni monomer u miceli nadoknađuje se difuzijom novih molekula monomera iz vodene faze, a ona se s druge strane zasićuje monomerom iz mikrokapljica.

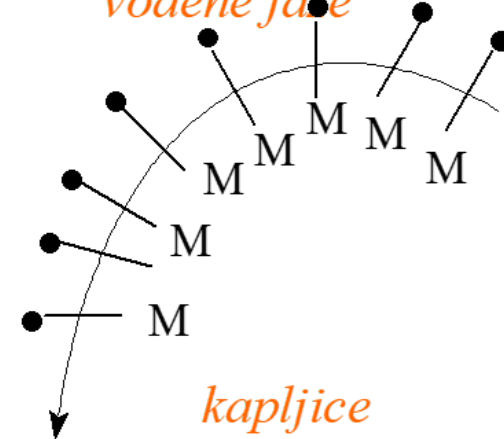
Tijekom polimerizacije u vodenoj fazi:

zamjena velikih kapljica monomera nastalim polimernim česticama.

3. faza prestanka nastajanja micela emulgatora



*aktivne micelle rastu
sa stupnjem polim. i
troše emulgator iz
vodene faze*



*kapljice
monomera*

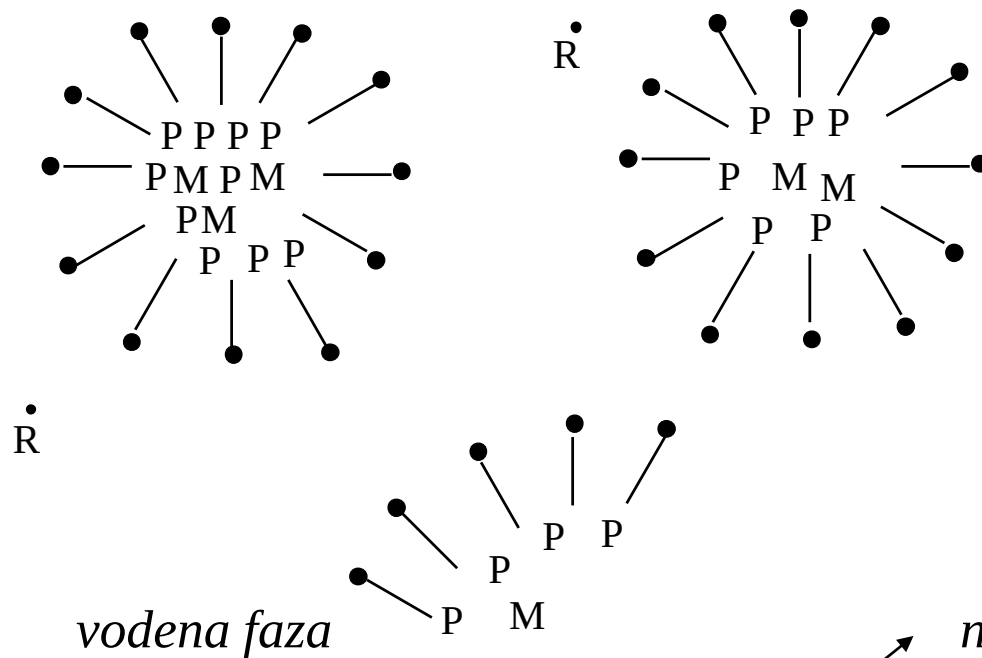
Vodena faza

Emulgator se adsorbira na novonastale čestice polimera i tako preuzima funkciju *zaštitnog koloida* i sprečava *flokulaciju* (*nakupljanje* polimernih čestica).

Smanjena konc. emulgatora nadoknađuje se iz neaktiviranih micela u otopini. Broj micela ovisi o omjeru emulgator/monomer.

Od te faze nadalje, ne stvaraju se više nove čestice lateksa (micele), već reakcija *polimerizacije teče* samo unutar iniciranih micela.

4. faza nestanka kapljica monomera - propagacija



*micelle prelaze u
polimerne čestice*

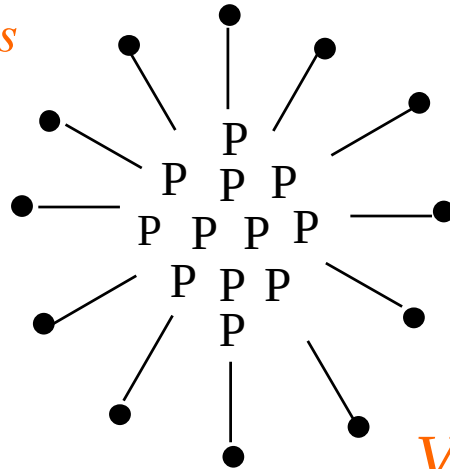
nestajanje kapljica

Kapljice monomera u vodenoj fazi *troše* se još samo za rast polimernih čestica, čime konc. monomera u vodenoj fazi *pada*, a kod 60 %-tne konverzije *potpuno nestaje*.

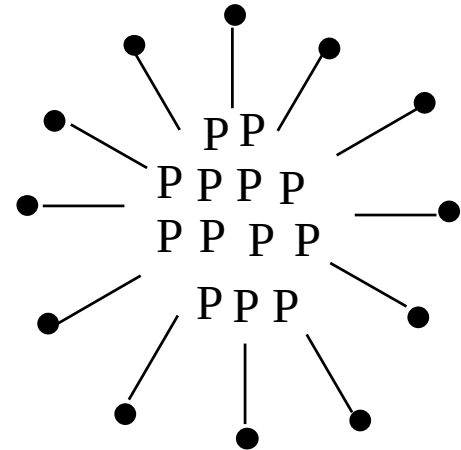
Polimerizacija se nastavlja samo s monomerom unutar čestica lateksa.

5. kraj reakcije polimerizacije - terminacija

*polimerne čestice s
adsorbiranim
emulgatorom*



Vodena faza



S padom koncentracije monomera

- *pada brzina reakcije polimerizacije,*

nestankom monomera

- *završava polimerizacija.*

Važni faktori kod emulzijske polimerizacije su:

1. miješanje

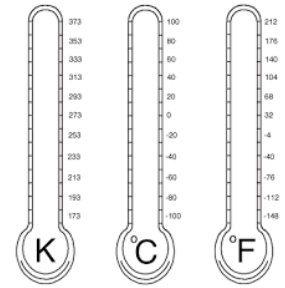
2. temperatura

1. Miješanje



1. neophodno za raspodjelu monomera u stabilizirane monomerne *kapljice* u emulziji
2. važno za difuziju monomera iz kapljice u *rastuće polimerne čestice* (micele)
3. za kontrolirano odvođenje velikih količina *topline* polimerizacije

2. Temperatura



1. brzina polim. raste s temp. jer se povećava konstanta propagacije ***kp*** i broj polimernih čestica
2. s porastom temp. povećava se brzina rasta lanca i ubrzava se faza inicijacije

Prednosti emulzijske polimerizacije

1. Voda kao disperzni medij:

- niske je cijene,
- nezapaljiva,
- neotrovna,
- sistem je relativno bezbojan

2. Efikasna kontrola temperature

- sustav je razrijeđen pa je brži i bolji prijenos topline na vodenu sredinu,
- nema pregrijavanja

3. Polimerizacija

- kod razmjerno niskih temperatura (20-80 °C)

4. Proizvodnja polimera

- velikih molekulskih masa i
- velikih brzina polimerizacije

5. Polimerizacijski produkt

- pogodan za upotrebu npr.;
- za ljepila, impregnaciju papira, premazi (*boje*)i dr.

6. Mogućnost prekidanja polimerizacije na bilo kojem stupnju radi dodavanja *modifikatora*

7. Minimalne nepoželjne sporedne reakcije

- kao što su kidanje lanca i ciklizacija

8. Viskoznost emulzije neovisna je o molekulskoj masi polimera za razliku od polimerizacije u otapalu

Emulgatori

U emulzijskoj polimerizaciji se koriste anionski, kationski i neionski emulgatori.

Anionski emulgatori su:

- soli alkilnih sulfata,
- alkilaril sulfonati
- fosfati

Mnogi od njih su sapuni kao što je
natrijev lauril-sulfat.

Neionski emulgatori su:

- hidroksietil celuloza
- poli(vinil-alkohol)

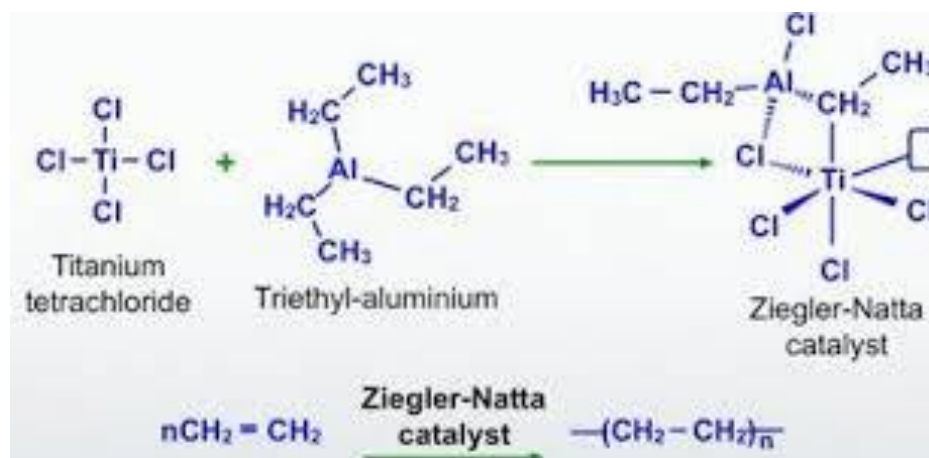
Udio emulgatora u emulzijskoj polimerizaciji :
1-5 % mase monomera.

Koncentracija emulgatora utječe na porast broja polimerih čestica.

Voda mora biti deionizirana jer prisustvo stranih iona može utjecati na proces inicijacije i djelovanje emulgatora.

5. Polimerizacija u plinskoj fazi

- U proizvodnji poliolefina i kopolimera
- Pri temperaturama koje su od 20 do 50 °C ispod temperature mekšanja polimera
- Reaktor s fluidiziranim česticama aktivnih inicijatora (Ziegler-Natta) na kojima nastaje polimer u obliku praha u reakciji s plinovitim monomerom. Monomer se dozira na način da se čestice polimera uvijek održavaju u fluidiziranom obliku.
- Neizreagirani se monomer reciklira, a praškasti se polimer odvaja.



6. Međupovršinske polikondenzacije

- reakcije stupnjevutih polimerizacija kada druge metode nisu djelotvorne
- vrlo velika brzina reakcije
- nastajanje polimera velikih molekulskih masa
- poliesterifikacije i poliamidacije
- reakcije kiselinskih diklorida – s diaminima ili dialkoholima...
- jedna komponenta monomera otopljena je u vodenoj fazi, a druga u organskom otapalu koje nije topljivo u vodi: reakcija se zbiva na granici tih faza – difuzija reaktanata iz jedne u drugu fazu i polimerizacija na dodirnim površinama

- Nastali se polimer taloži.
- Konverzija monomera može se dosta povećati dobrim i ujednačenim miješanjem reakcijske smjese.
- ***Schotten-Baumannove reakcije kiselinskih klorida*** koje su vrlo brze i pri nižim temperaturama (kiselinski kloridi umjesto dikiselina)
- Monomeri ne moraju biti izrazito pročišćeni jer su pri nižim temperaturama sporije sporedne reakcije—prednost
- Nedostaci: visoka cijena kiselinskih klorida kao monomera te velike količine potrebnih otapala.
- U vodenoj je fazi potrebna anorganska baza kojom se neutralizira nastali klorovodik.

