

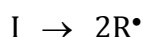
Wprowadzenie

Procesy polimeryzacji, w wyniku których tworzone są makrocząsteczki, mogą mieć charakter stopniowy lub łańcuchowy. W przypadku polimeryzacji stopniowej, polireakcja obejmuje reakcje odpowiednich grup funkcyjnych znajdujących się na początku procesu w cząsteczkach monomeru, a następnie na końcach powstałego polimeru. Jeśli reakcjom wzrostu łańcucha towarzyszy odszczepienie małych cząsteczkowych produktów (np. woda, amoniak), to taki proces polimeryzacji stopniowej klasyfikuje się jako polikondensację. Natomiast procesy polimeryzacji łańcuchowej, którym nie towarzyszy odszczepienie małych cząsteczkowych produktów, klasyfikuje się jako poliaddycję.

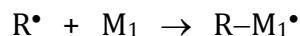
W przeciwieństwie do reakcji poliaddycji, makrocząsteczki utworzone w wyniku reakcji polikondensacji różnią się składem chemicznym od składu chemicznego cząsteczek monomerów. Natomiast niezmienność składu chemicznego charakteryzuje procesy polimeryzacji addycyjnej, którym nie towarzyszy wydzielanie produktów ubocznych.

Proces polimeryzacji addycyjnej składa się z zachodzących równocześnie kilku reakcji, prowadzących w zasadzie od razu do utworzenia makrocząsteczek o wysokich masach cząsteczkowych. Reakcje te przebiegają z udziałem centrum aktywnego, którym może być jon, w przypadku polimeryzacji jonowej (kation – w polimeryzacji kationowej, anion – w polimeryzacji anionowej) lub wolny rodnik, w przypadku polimeryzacji wolnorodnikowej.

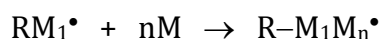
W procesie polimeryzacji addycyjnej równocześnie przebiegają reakcje inicjowania, propagacji i terminacji. Inicjowanie to proces zapoczątkowania reakcji polimeryzacji, który polega na wytworzeniu aktywnego centrum w monomerze. W przypadku polimeryzacji wolnorodnikowej utworzenie wolnego rodnika ($R^\bullet$) następuje w wyniku rozkładu termicznego, chemicznego lub fotochemicznego inicjatora (I) polimeryzacji (np. nadtlenku dibenzoilu, 2,2'-azodiizobutyronitrylu, nadtlenosiarczany potasu lub inicjatorów redoks).



Przyłączenie cząsteczki monomeru (M) do wolnego rodnika wytworzonego z inicjatora powoduje utworzenie centrum aktywnego z niesparowanym elektronem zlokalizowanym w cząsteczce monomeru ($M^\bullet$).



Z kolei reakcje propagacji polegają na wzroście łańcucha makrocząsteczek w wyniku przyłączania kolejnych cząsteczek monomeru do centrum aktywnego polimeryzacji z każdorazowym jego odtworzeniem.

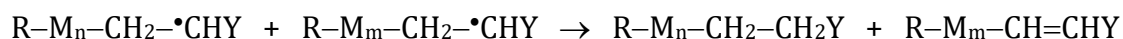


Reakcje te przebiegają aż do momentu wygaszenia aktywnego centrum polimeryzacji i zakończenia wzrostu łańcucha w wyniku procesów terminacji, takich jak:

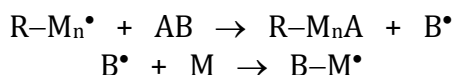
➤ rekombinacja – połączenie się dwóch makrorodników,



- dysproporcjonowanie – przeniesienie na cząsteczkę makrorodnika atomu wodoru znajdującego się w pozycji β względem centrum aktywnego drugiego makrorodnika, w ten sposób obydwa makrorodniki ulegają terminacji z utworzeniem odpowiednio związku nasyconego i nienasyconego,



- przeniesienie łańcucha – przeniesienie centrum aktywnego polimeryzacji na cząsteczkę rozpuszczalnika, monomeru, inicjatora lub inną makrocząsteczkę (AB), co prowadzi do zakończenia wzrostu łańcucha jednej makrocząsteczki i zainicjowania wzrostu nowej makrocząsteczki, tzw. reinicjowanie,

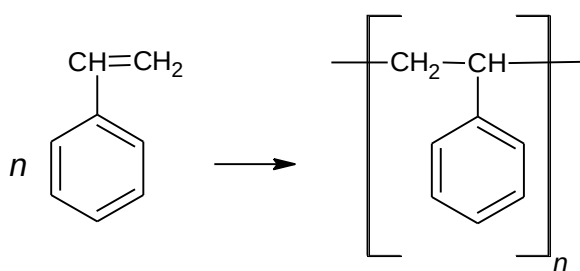


- inhibicja – reakcja rodników znajdujących się w środowisku reakcji z cząsteczkami, które przekształcają je w cząsteczki obojętne lub rodniki bierne w procesie propagacji.

Polimeryzacja rodnikowa jest najbardziej użyteczną przemysłową metodą otrzymywania na wielką skalę różnego rodzaju polimerów. Ponad 70% polimerów winylowych (więcej niż 50% wszystkich tworzyw sztucznych) jest otrzymywanych tą metodą, między innymi: polietylen, polipropylen, polistyren, poli(metakrylan metylu), poli(chlorek winylu), politetrafluoroetylen, poliizopren, polibutadien, polichloropren oraz różnego rodzaju kopolimery.

A. Otrzymywanie polistyrenu (PS)

Polistyren (PS) – według IUPAC poli(1-fenyletylen) – jest jednym z najwcześniej poznanych polimerów termoplastycznych, który można otrzymać zarówno na drodze polimeryzacji wolnorodnikowej jak i jonowej: kationowej i anionowej. Najczęściej jednak otrzymuje się go w wyniku wolnorodnikowej polimeryzacji styrenu (winylobenzenu) w obecności inicjatorów nadtlenkowych (takich jak nadtlenk dibenzoilu), według schematu:



Polistyren jest polimerem sztywnym, kruchym o małej uduerności (łatwo pęka przy uderzeniu) i przezroczystym, rozpuszczalnym w aromatycznych i chlorowanych węglowodorach (toluen, chloroform), estrach (octan etylu), ketonach (aceton), pirydynie i dwusiarczku węgla. Nie rozpuszcza się w węglowodorach alifatycznych, niższych alkoholach, eterze dietylowym i kwasie octowym, wykazuje dużą odporność chemiczną na działanie zasad, roztworów soli i kwasów (z wyjątkiem stężonego kwasu azotowego i lodowatego kwasu octowego). Dzięki dobrej przepuszczalności światła (do 90%) może być on stosowany do celów optycznych (m.in. wytwarzania światłowodów). Ponadto polistyren stosuje się do wytwarzania szeregu artykułów gospodarstwa domowego (folie, kubki do gorących napojów, pudełka na płyty DVD, sztuczna biżuteria, zabawki) czy w budownictwie (polistyren spieniony, zwany styropianem, służy jako materiał izolacyjny).

Poważną wadą polistyrenu jest jednak jego podatność na zarysowanie powierzchni i palność. Niestabilizowany łatwo ulega fotodegradacji pod wpływem światła (żółknie i staje się kruchy). Aby przeciwdziałać tym wadom, ograniczającym zastosowanie polistyrenu, opracowano szereg metod otrzymywania tworzyw polistyrenowych o poprawionych właściwościach, m.in.:

- otrzymywanie polistyrenu o dużej masie cząsteczkowej,
- dodawanie różnego rodzaju plastyfikatorów i napełniaczy (proszkowych lub włóknistych),
- otrzymywanie kopolimerów styrenu z różnymi komonomerami: bezwodnikiem maleinowym, akrylonitrylem, metakrylonitrylem, butadienem, diwinylobenzenem, chlorkiem winylu.

Odczynniki i sprzęt

1. Styren
2. 80% nadtlenek dibenzoilu
3. Ampułki szklane o pojemności 2 mL lub 5 mL
4. Łopatkę dentystyczną
5. Pipety Pasteura
6. Pipety miarowe
7. Szczypce
8. Palnik gazowy
9. Mieszadło typu Vortex
10. Cieplarka

Wykonanie ćwiczenia

W ampułce szklanej o pojemności 2 mL (lub 5 mL) umieścić 10-20 mg nadtlenku dibenzoilu* oraz 1 mL (lub 2 mL) styrenu. Zawartość ampułki dokładnie wymieszać, usunąć powietrze z ampułki przez przedmuchiwanie azotem i zatopić ampulkę w płomieniu palnika gazowego**. Zatopioną ampulkę umieścić w cieplarni laboratoryjnej w temperaturze 60°C na okres około 3 dni. Uzyskuje się wówczas polistyren o średnim ciężarze cząsteczkowym 700 000. Produkt wyodrębnia się przez rozbicie ampułki**.

Można przynieść drobne dekoracyjne elementy (do średnicy około 6 mm), które mogą być umieszczone w ampułce i zapolimeryzowane (np. koraliki).

Uwaga!

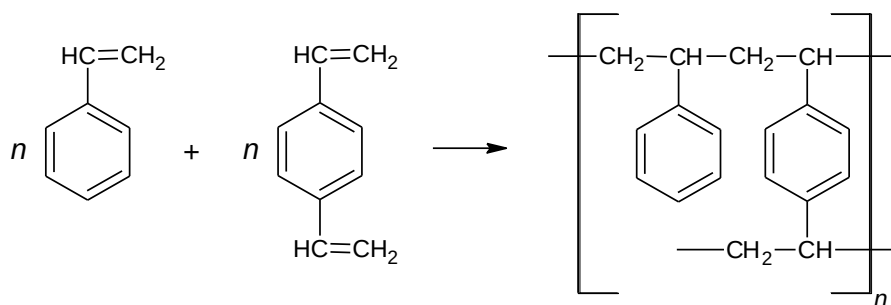
* Nadtlenek dibenzoilu ma właściwości wybuchowe.

** Czynność wykonywać tylko w asyście prowadzącego zajęcia.

B. Otrzymywanie kopolimeru styren-diwinylobenzen (PS-DVB)

Polimeryzacja rodnikowa z udziałem jednego rodzaju monomeru prowadzi do otrzymania homopolimerów. Poprzez zastosowanie w trakcie procesu polimeryzacji (kopolimeryzacji) różnych komonomerów oraz zmianę ich wzajemnego stosunku ilościowego można otrzymać kopolimery o różnym składzie i różnych właściwościach. Często wprowadzenie do mieszaniny reakcyjnej stosunkowo niewielkiej ilości innego monomeru nadaje otrzymanemu kopolimerowi zupełnie nowe właściwości.

Kopolimer styren-diwinylobenzen (PS-DVB) otrzymuje się na drodze polimeryzacji wolnorodnikowej styrenu w obecności 5-10% diwinylobenzenu oraz inicjatorów nadtlenkowych (takich jak nadtlenk dibenzoilu), według schematu:



Kopolimer PS-DVB jest bezbarwny, ze względu na usieciowanie jest nierozpuszczalny w większości rozpuszczalników organicznych (wykazuje pęcznienie), zasad i kwasów (kwas azotowy ze względu na silne właściwości utleniające może powodować jego degradację). Jest palny, ale nie ulega zapłonowi, nie ulega biodegradacji w glebie ani w wodzie, jest stosunkowo nieszkodliwy dla zdrowia (umiarkowana toksyczność po przyjęciu doustnym). Dzięki usieciowaniu poprzez dodatkową grupę funkcyjną w cząsteczce diwinylobenzenu kopolimer styren-diwinylobenzen posiada dużą wytrzymałość mechaniczną.

Odczynniki i sprzęt

1. Styren
2. Diwinylobenzen
3. 80% nadtlenek dibenzoilu
4. Ampułki szklane o pojemności 2 mL lub 5 mL
5. Łopatki dentystyczne
6. Pipety Pasteura i miarowe
7. Szczypce
8. Palnik gazowy
9. Mieszadło typu Vortex
10. Cieplarka

Wykonanie ćwiczenia

W ampułce szklanej o pojemności 2 mL (lub 5 mL) umieścić 10-20 mg nadtlenku dibenzoilu* oraz 1 mL (lub 2 mL) styrenu i 50 μL (100 μL) diwinylobenzenu. Zawartość ampułki dokładnie wymieszać, usunąć powietrze z ampułki przez przedmuchiwanie azotem i zatopić ampułkę w płomieniu palnika gazowego**. Zatopioną ampułkę umieścić w cieplarni laboratoryjnej w temperaturze 60°C na okres około 3 dni. Ze względu na dużą reaktywność styrenu z różnymi komonomerami, po około 1,5-2 godzinach (w zależności od zawartości diwinylobenzenu), obserwuje się znacznie większy postęp reakcji polimeryzacji niż w przypadku homopolimeryzacji samego styrenu. Produkt wyodrębnia się przez rozbicie ampułki**.

Można przynieść drobne dekoracyjne elementy (do średnicy około 6 mm), które mogą być umieszczone w ampułce i zapolimeryzowane (np. koraliki).

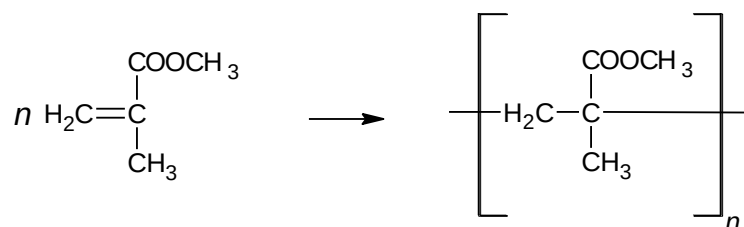
Uwaga!

* Nadtlenek dibenzoilu ma właściwości wybuchowe.

** Czynność wykonywać tylko w asyście prowadzącego zajęcia.

C. Otrzymywanie poli(metakrylanu metylu) (PMMA)

Poli(metakrylan metylu) (PMMA) – według IUPAC poli[1-(metoksykarbonylo)-1-metyloetylen] otrzymuje się najczęściej na drodze wolnorodnikowej polimeryzacji metakrylanu metylu w obecności inicjatorów nadtlennowych (np. nadtlenek dibenzoilu), według schematu:



Charakterystyczną właściwością poli(metakrylanu metylu) jest dobra przezroczystość (przepuszczalność światła około 92%), która umożliwia stosowanie go jako szkła organicznego. Jest dość twardy i odporny na działanie różnych czynników atmosferycznych: promieniowania UV i niskich temperatur, można go łatwo kleić, barwić i przetwarzać (jest topliwy). Należy do nielicznych polimerów, które ulegają wcześniej depolimeryzacji niż rozkładowi termicznemu. PMMA rozpuszcza się m.in. w acetonie, toluenie, dichlorometanie, chloroformie i octanie etylu. Główne zastosowanie PMMA wynikają z jego przezroczystości i odporności na starzenie w warunkach atmosferycznych.

Właściwości te, w połączeniu z dużą wytrzymałością mechaniczną i sztywnością sprawiają, że PMMA jest szeroko stosowany jako materiał zastępujący nieorganiczne szkło, m.in. w budownictwie (elementy elewacji, przeszklenia okien i drzwi), sprzęcie sanitarnym (kabiny prysznicowe, wanny, brodziki, umywalki), przemyśle samochodowym i lotniczym (szyby okienne, klosze świateł sygnalizacyjnych, owiewki), elektronice (do zalewania układów elektronicznych), optyce (soczewki, szkiełka zegarków, światłowody), medycynie (protezy soczewek, protezy stomatologiczne), reklamie (stojaki i szyldy reklamowe) a także w produkcji lakierów, sztucznej biżuterii, naczyń stołowych itp.

Odczynniki i sprzęt

1. Metakrylan metylu
2. 80% nadtlenek dibenzoilu
3. Ampułki szklane o pojemności 2 mL lub 5 mL
4. Palnik gazowy
5. Szczypce
6. Łopatki dentystyczne
7. Pipety miarowe
8. Pipety Pasteura
9. Mieszadło typu Vortex
10. Cieplarka

Wykonanie ćwiczenia

W ampułce szklanej o pojemności 2 mL (lub 5 mL) umieścić 10-20 mg nadtlenu dibenzoilu* oraz 1 mL (lub 2 mL) metakrylanu metylu. Zawartość ampułki dokładnie wymieszać, usunąć powietrze z ampułki przez przedmuchiwanie azotem i zatopić ampulkę w płomieniu palnika gazowego**. Zatopioną ampulkę umieścić w cieplarni laboratoryjnej w temperaturze 60°C na okres około 3 dni. Produkt wyodrębnia się przez rozbicie ampułki**.

Można przynieść drobne dekoracyjne elementy (do średnicy około 6 mm), które mogą być umieszczone w ampułce i zapolimeryzowane (np. koraliki).

Uwaga!

* Nadtlenek dibenzoylu ma właściwości wybuchowe.

** Czynność wykonywać tylko w asyście prowadzącego zajęcia.

Zakres materiału

Polimeryzacja łańcuchowa (addycyjna), elementarne reakcje polimeryzacji rodnikowej (mechanizm inicjowania, propagacji i terminacji), inicjatory polimeryzacji rodnikowej, reakcje przeniesienia łańcucha, inhibitory polimeryzacji rodnikowej, kopolimeryzacja, rodzaje kopolimerów, mechanizm kopolimeryzacji, mechanizm polimeryzacji rodnikowej styrenu oraz kopolimeru styrenu z diwinylobenzenem, mechanizm polimeryzacji rodnikowej metakrylanu metylu, struktura i właściwości znanych polimerów winylowych: polietlen, polipropylen, poliakrylonitryl, poli(chlorurek winylu), politetrafluoroetylen, poliakrylonitryl.

Literatura

1. Korytkowska-Wałach A, Gibas M, Kajewska-Kania K, Chemia Makrocząsteczek. Materiały do ćwiczeń laboratoryjnych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2012
2. Rabek JF, Polimery. Otrzymywanie, metody badawcze, zastosowanie, Wydawnictwo naukowe PWN, Warszaw 2013
3. Pielichowski J, Puszyński A, Chemia Polimerów, Wydawnictwo Oświatowe FOSZE, Rzeszów 2012
4. Rabek JF, Współczesna wiedza o polimerach, Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa 2008
5. Pielichowski J, Puszyński A, *Preparatyka Polimerów*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne TEZA, Kraków 2005