



Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije



POLIMERI I POLIMERIZACIJSKI PROCESI

Ljerka Kratofil Krehula
krehula@fkit.hr

4. Emulzijska polimerizacija

Polimer se dobiva u obliku
stabilne emulzije: lateks

Heterogena polimerizacija

Reakcija se provodi s monomerima koji se zbog upotrebe emulgatora, koji su površinski aktivne tvari, nalaze u obliku vodenih emulzija.

Tekući monomer *emulgira* se uz dodatak odgovarajućeg emulgatora tako da se dobije *emulzija*. Nakon završetka polimerizacije, dobiva se koloidna disperzija polimera, *lateks*, veličine čestica 0,1-3 μm .

Proces ove polimerizacije uspješan je s monomerima koji imaju relativno slabu topljivost u vodi i s inicijatorima koji su vodotopljivi.

Karakteristike procesa emulzijske polimerizacije:

- jednostavno odvođenje reakcijske topline
- velika brzina reakcije
- nastajanje polimera velikih molekulskih mas

Neke vrste polimera koje se proizvode emulzijskom polimerizacijom:

- stiren-butadienski kaučuk, SBR
- poli(vinil-klorid), PVC
- poli(vinil-acetat), PVAc
- poli(tetrafluoretilen), PTFE
- polikloropren, CR

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:

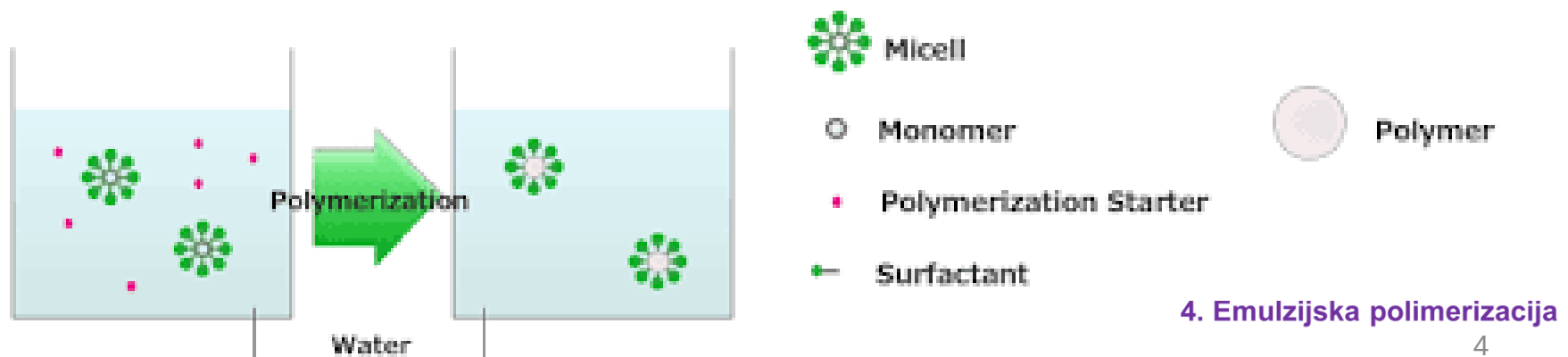
- voda
- monomer: netopljiv u vodi
- inicijator: topljiv u vodi

Inicijatori: kalijev ili amonijev persulfat, vodikov peroksid ili organski hidroperoksidi.

- emulgator: površinski aktivna tvar,
sadrži hidrofilne i hidrofobne dijelove

Emulgatori smanjuju površinsku napetost među nemješljivim kapljevina kao što su monomer i voda.

Emulsion Polymerization



Na početku: trokomponentni sustav:

a) koloidno dispergirane *micele emulgatora nabubrene monomerom*

b) *mikrokapi monomera*

c) vodena faza koja obično sadrži:

- *inicijator*
- *elektrolit: stabilizira nastali lateks i kontrolira dimenzije čestica*
- *pufer koji regulira brzinu inicijacije i povećava stabilnost lateksa*



Udio emulgatora u emulzijskoj polimerizaciji :

1-5 % mase monomera.

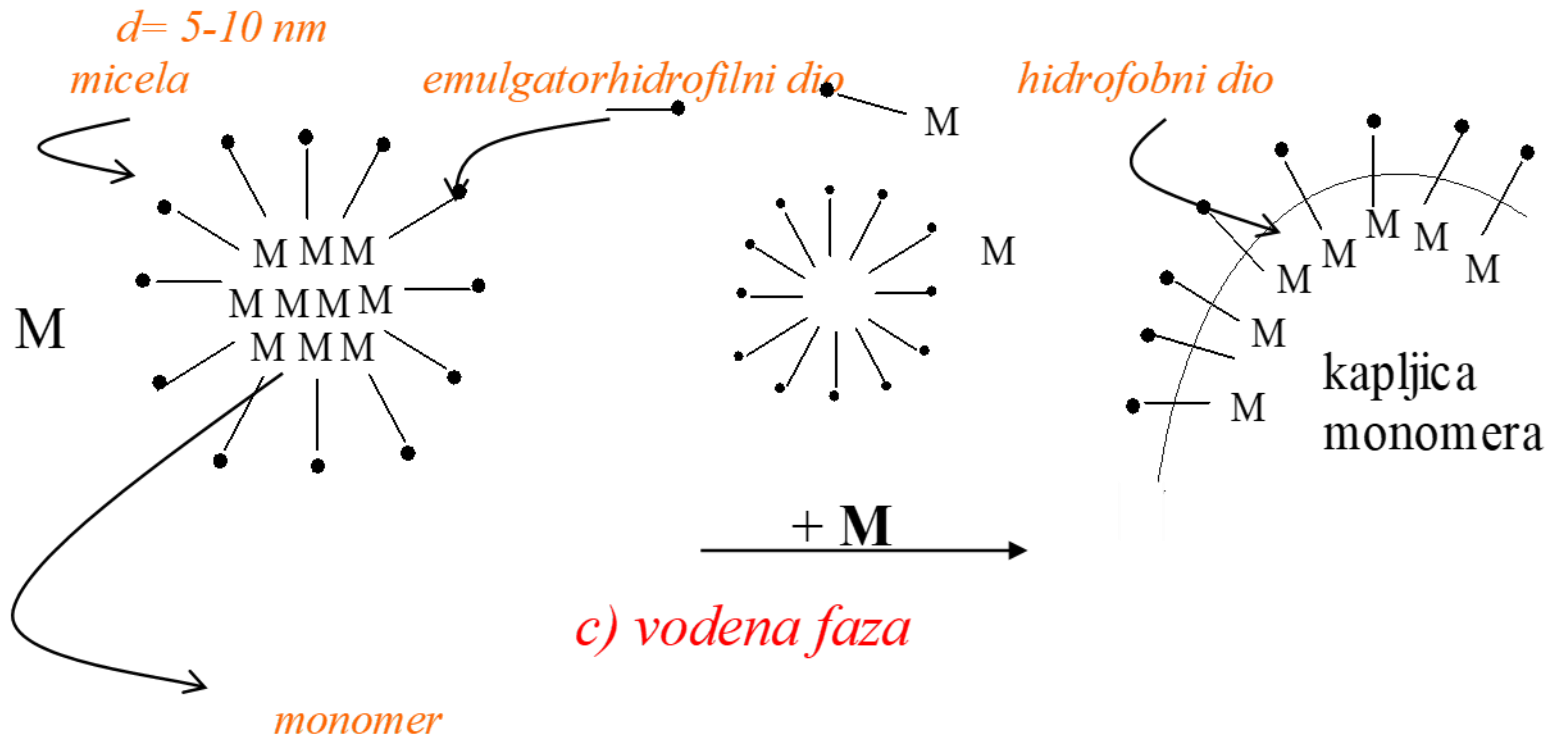
Koncentracija emulgatora utječe na porast broja polimerih čestica.

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

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



Hidrofobni dio emulgatora: dugolančani ugljikovodik

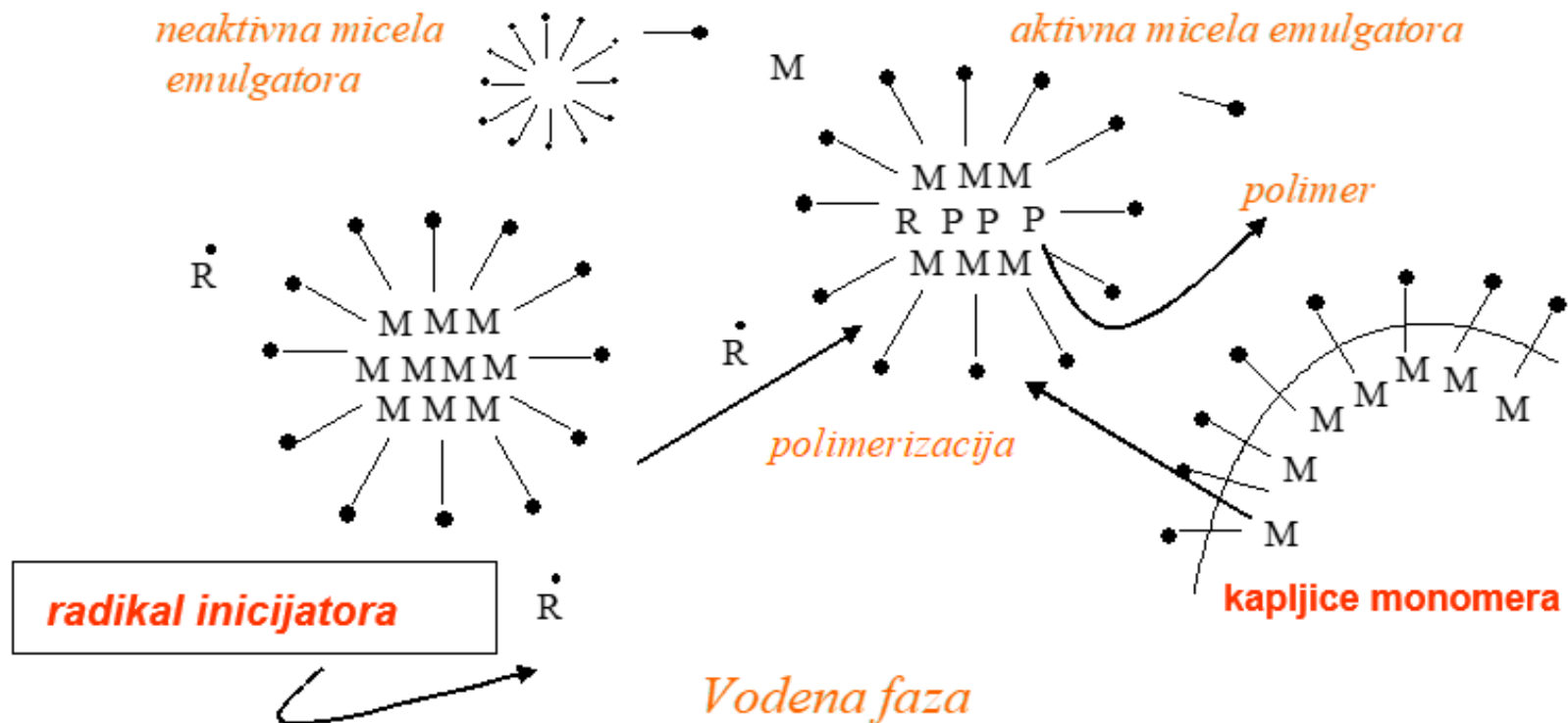
Hidrofilni dio: prema prirodi, može biti anionski, kationski i neionski

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



Raspadom inicijatora u vodenoj fazi, nastaju slobodni radikali koji difundiraju u micide (čestice lateksa) i s monomerom iniciraju polimerizaciju.

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



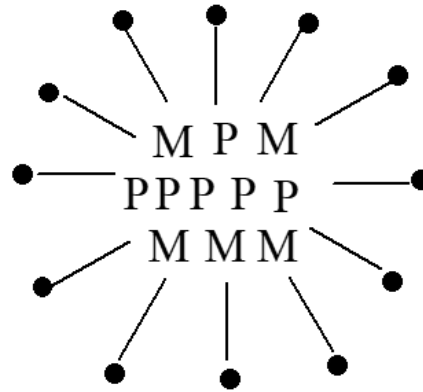
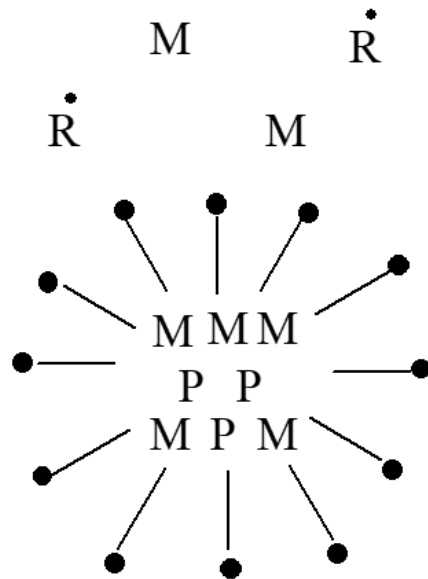
Time *započinje vrlo brzi rast polimera.*

Potrošeni monomer u miceli nadoknađuje se difuzijom novih molekula monomera iz vodene faze, a ona se zasićuje monomerom iz kapljica (difuzija monomera kroz vodeni medij iz monomernih kapljica).

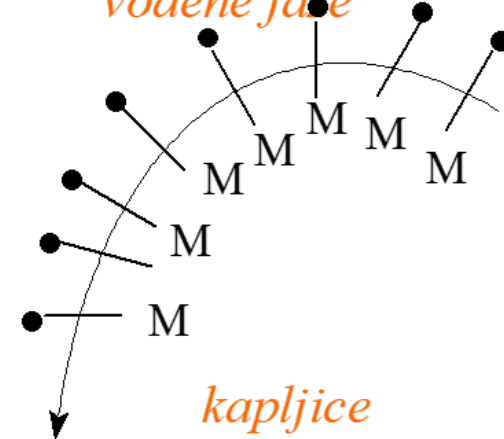
Tijekom polimerizacije u vodenoj fazi:

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*

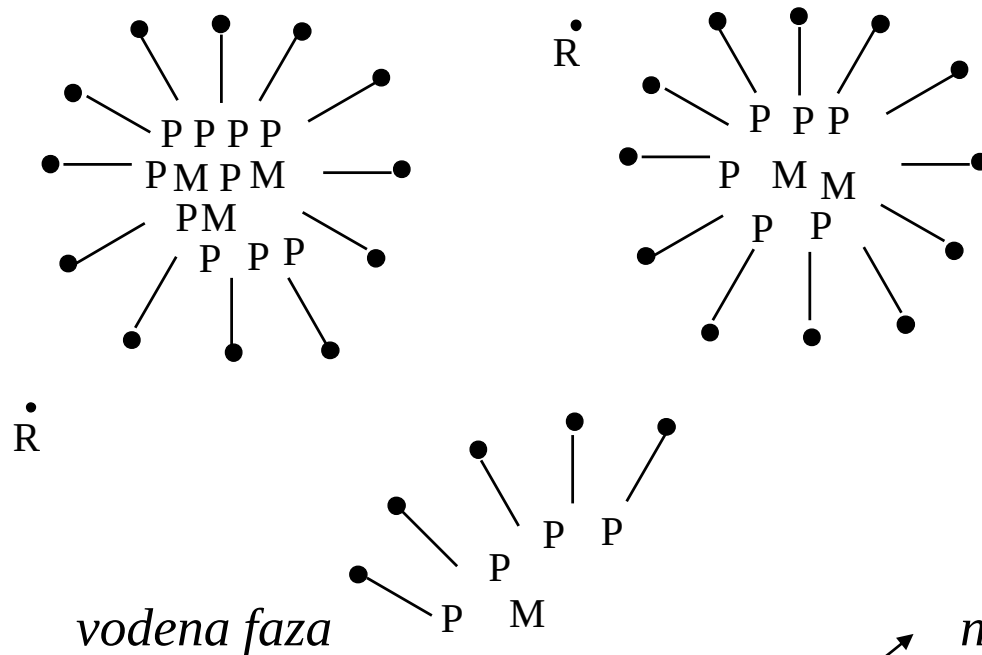
Vodena faza

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

Broj micela ovisi o omjeru emulgator/monomer.

Od ove 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*

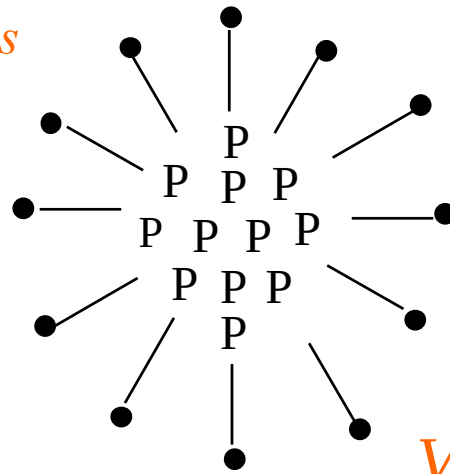
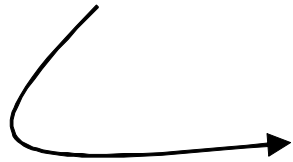
*nestajanje kapljica
monomera*

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 (nestaju kapljice monomera). Polimerizacija se nastavlja samo s monomerom unutar čestica lateksa (u njima se nalazi sav neizreagirani monomer).

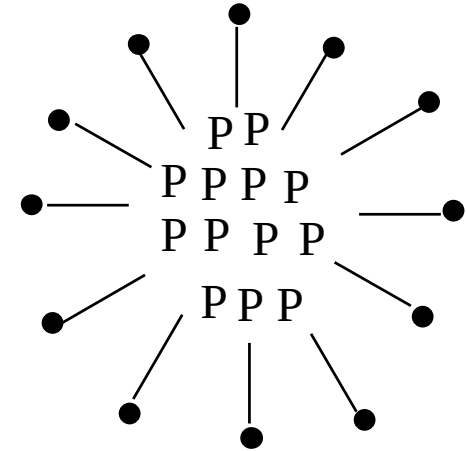
Reakcija propagacije brza je i traje toliko dugo dok ne dođe do terminacije polimernih radikala u micelama.

5. kraj reakcije polimerizacije - terminacija

*polimerne čestice s
adsorbiranim
emulgatorom*



Vodena faza



Završetak polimerizacije: produkt su stabilne čestice lateksa koje imaju promjer od 0,1 do 3 μm . Ta je veličina između početnih micela i početnih kapljica monomera.

S padom koncentracije monomera

- *pada brzina reakcije polimerizacije,*

nestankom monomera

- *završava polimerizacija.*

Važni faktori kod emulzijske polimerizacije su:

1. miješanje

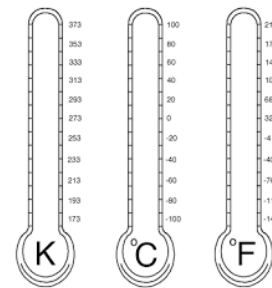
2. temperatura

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

Nedostaci emulzijske polimerizacije

1. onečišćenje nastalog polimera emulgatorom
2. potreba uklanjanja vode, osim kada se lateks izravno upotrebljava (kao u slučaju upotrebe za premaze i ljepila)

Emulgatori

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

Anionski emulgatori:

- sapuni
- soli alkilnih sulfata, npr. natrijev lauril-sulfat,
- alkilaril sulfonati
- fosfati

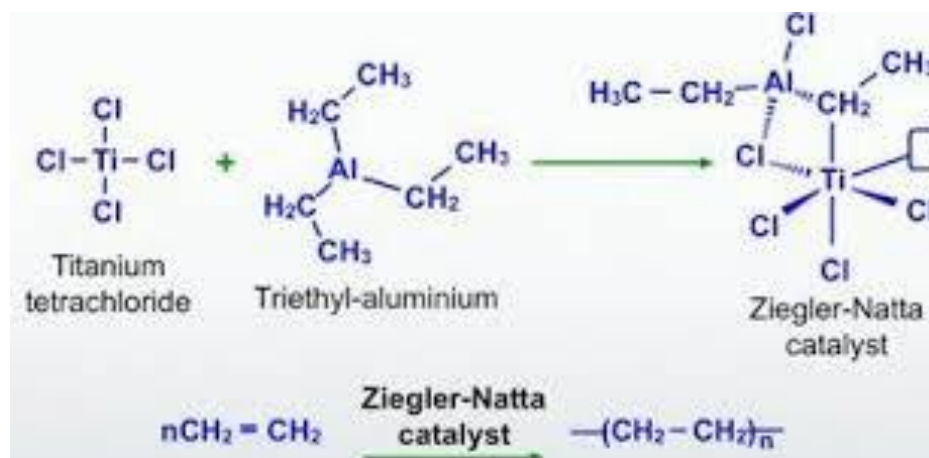
Kationski emulgatori: npr. hidrokloridi, ali kationski emulgatori često utječu na djelotvornost inicijatora pa se rjeđe upotrebljavaju.

Neionski emulgatori:

- modificirana celuloza ili škrob (hidroksietil celuloza)
- poli(vinil-alkohol)
- poli(vinil-pirolidon)

5. Polimerizacija u plinskoj fazi

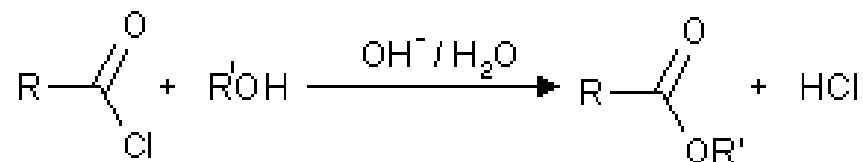
- U proizvodnji poliolefina i kopolimera
- Pri temperaturama koje su od 20 do 50 °C ispod temperature mekšanja polimera
- Reaktor s fluidiziranim česticama aktivnih inicijatora (Ziegler-Natta) na kojima nastaje polimer u obliku praha u reakciji s plinovitim monomerom. Monomer se dozira na način da se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



6. Međupovršinske polikondenzacije

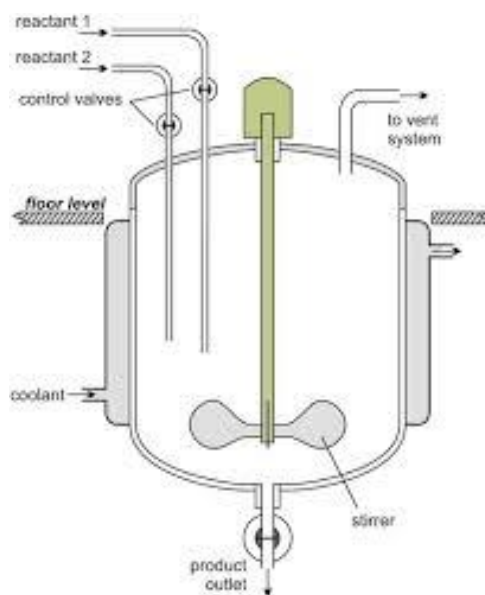
- reakcije stupnjevutih polimerizacija kada druge metode nisu djelotvorne
- vrlo velika brzina reakcije
- nastajanje polimera velikih molekulskih masa
- poliesterifikacije i poliamidacije
- reakcije kiselinskih diklorida – s diaminima ili dialkoholima...
- jedna komponenta monomera otopljena je u vodenoj 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.



Polimerizacijski reaktori

1. reaktor
2. uređaj za kontrolu temperature
3. pomoćna oprema reaktora



1. Reaktori za polimerizacije

Polimerizacija se provodi u
reaktorima različite konstrukcije

- različiti uvjeti miješanja
- različit prijenos topline

Materijal za izradu reaktora

- nehrđajući ili emajlirani čelici

Reaktori za procese polimerizacije:

- kotlasti šaržni reaktor,
- kotlasti protočni reaktor,
- cijevni reaktor i
- reaktor u vrtložnom sloju.

Emajlirani čelici - prednosti:

- kemijska inertnost

(važno kod svih vrsta reaktora bez obzira na proces u njima)

- sprečavanje prijanjanja polimera

Polimer se lakše i brže uklanja s emajlirane, nego s čelične površine.

U slučaju ekstrahiranja željeza iz čelika - negativan utjecaj na sam proces polimerizacije (*željezo sudjeluje u prijenosu rasta lanca zajedno s inicijatorom*).

2. Uređaji za kontrolu temperature

Temperatura – važna za *konačna svojstva* proizvoda

Djelotvorna izmjena topline: dvostruke stijenke reaktora, dodatni rashladni izmjenjivač topline ili povratno hlađenje.

Temperatura utječe na: veličinu čestica (npr. kod suspenzijske pol. utječe na topljivost zaštitnog koloida i njegovu adsorpciju)

Uređaj za kontrolu temperature sastoji se od:

- termoregulatora u reaktoru i
- kontrolnog ventila u cjevovodu rashladnog sredstva u dvostrukom plaštu reaktora

3. Pomoćna oprema reaktora

Uređaj koji određuje *završetak reakcije polimerizacije*, tj. određuje željeni stupanj konverzije.

To se postiže na nekoliko načina:

a) smanjenjem hlađenja

- pred kraj reakcije kada dolazi do smanjenja brzine reakcije: tada reagira *termoregulacijski* element koji daje sporije impulse za otvaranje ventila *rashladnog medija*

b) sniženjem parcijalnog tlaka

- ukazuje se na potrošnju *hlapljivog monomera*, tj. monomer daje određeni tlak (koji se njegovom potrošnjom smanjuje)

c) povećanjem viskoznosti mase

pred završetak polimerizacije viskoznost reakcijske mase naglo se povećava, a može se mjeriti:

- ugrađenim viskozimetrom ili
- mjerenjem snage potrebne za pogon miješalice

Monomer koji zaostane nakon završetka reakcije uklanja se strujom dušika ili destilacijom vodenom parom.

Zaostalog monomera smije biti $\approx 0,8 - 1$ mas. %

Poseban oprez kod npr. stirena i vinil-acetata.

Voda – uklanja se centrifugiranjem i to do 90 %.

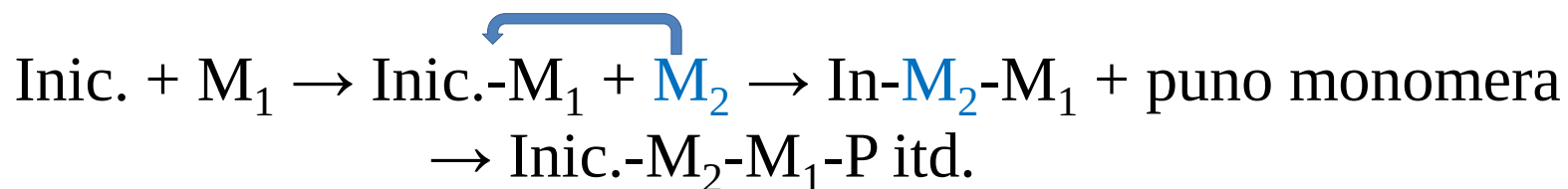
Sušenje polimera

- provodi se vrlo pažljivo da povišena temperatura ne bi utjecala na konačna svojstva (*najčešće sobna temperatura*)

KOORDINATIVNE POLIMERIZACIJE

Mehanizam koordinativnih polimerizacija: koordinativno povezivanje monomernih molekula i inicijatora na način da se nova monomerna jedinica ugrađuje umetanjem između inicijatora i rastućeg lanca (*eng. insertion mechanism*).

Inicijatori su stereospecifični, sterički usmjeravaju svaku novu monomernu jedinicu:



M_2 ugrađen je između inicijatora i monomerne jedinice M_1 .

Najvažnije su Ziegler-Natta koordinativne polimerizacije.

Ziegler-Natta inicijatori (katalizatori): kompleksni spojevi koji nastaju reakcijama halogenida prijelaznih metala: npr. TiCl_4 , VCl_3 , CoCl_2 i organometalnih spojeva kao što je $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Koordinativnim polimerizacijama proizvode se sljedeći polimeri:

- *polietilen visoke gustoće*
- *linearni polietilen niske gustoće*
- *izotaktni polipropilen*
- *elastomer etilen/propilen*
- *cis-1,4-poliizopren*
- *1,2-polibutadien*

Nastaju polimeri pravilne strukturne građe velikog stupnja kristalnosti.

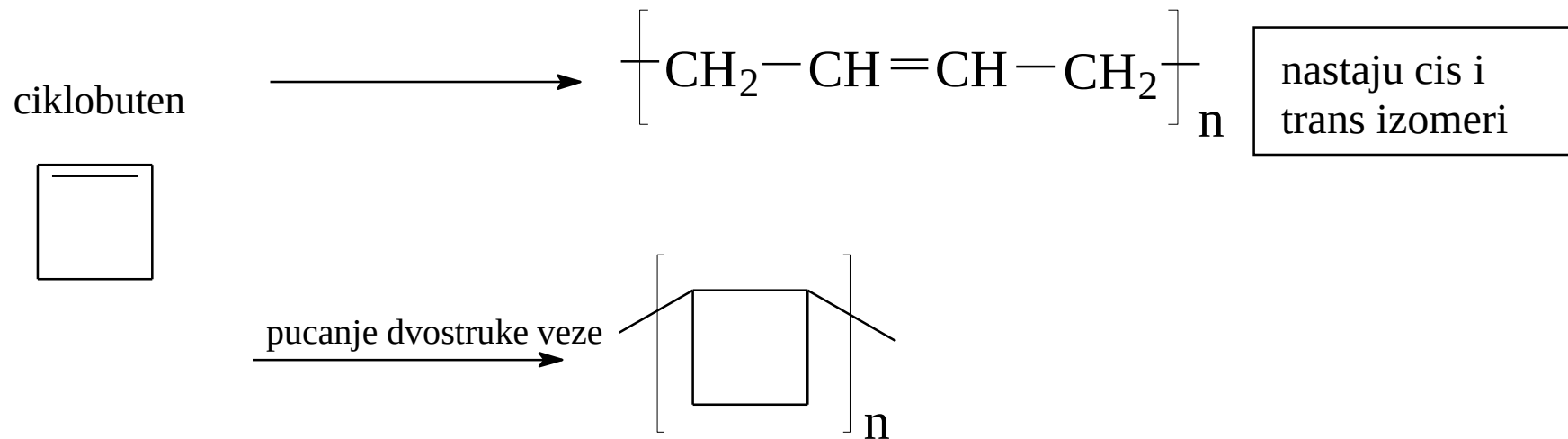
1963. Ziegler i Natta dobili su Nobelovu nagradu.

POLIMERIZACIJA OTVARANJEM PRSTENA

Monomeri

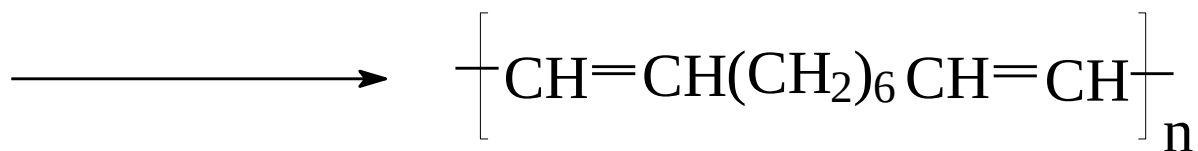
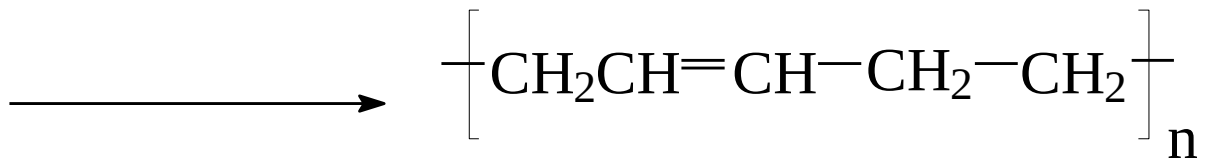
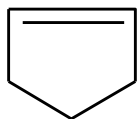
Ciklobuten, ciklopenten, kaprolakton,

Ciklobuten

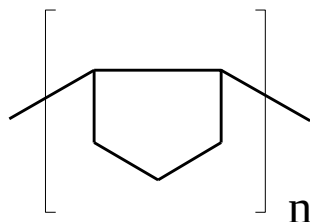


Ciklopenten

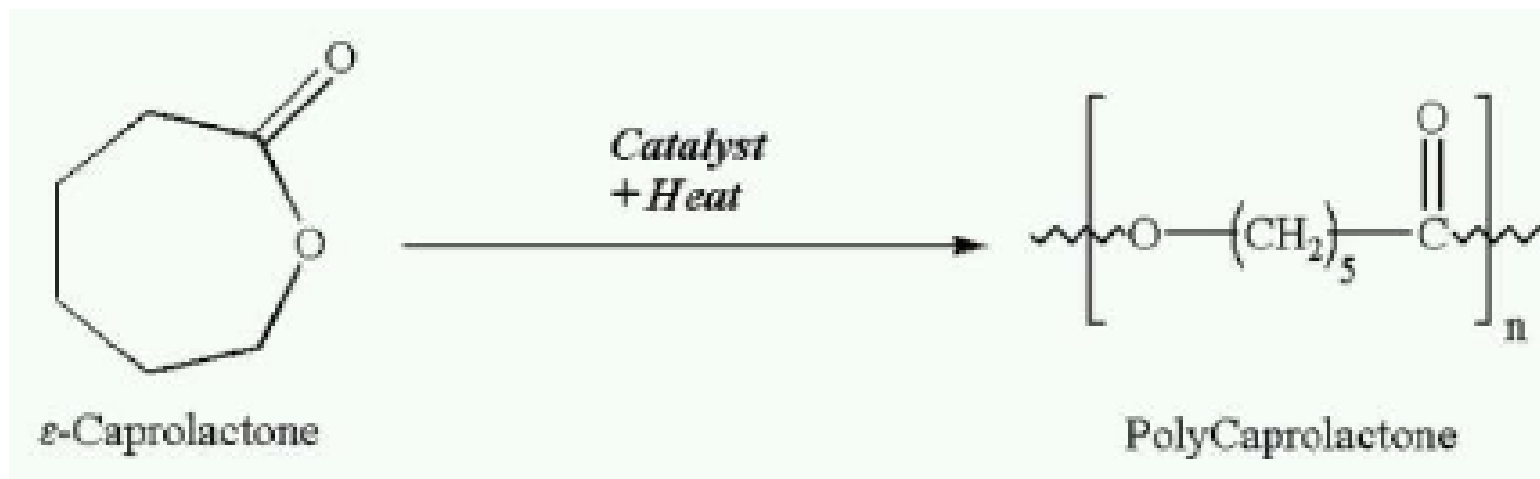
ciklopenten



pucanje dvostruke veze



Kaprolakton: nastajanje polikaprolaktona (PCL)



IONSKA POLIMERIZACIJA

1. KATIONSKE POLIMERIZACIJE

2. ANIONSKE POLIMERIZACIJE

Ionskim polimerizacijama dobivaju se produkti koji uglavnom nisu primjenjivi u praksi.

- često daju polimere koji su stalno „živi”, stalno su sposobni primiti novi monomer:

živući polimeri - „living polymers”

- intenzivno obojeni produkti u pojedinim fazama polimerizacije (plavi, crveni, zeleni) – služe za proučavanje mehanizama polimerizacije

1. KATIONSKA POLIMERIZACIJA

- aktivni kraj rastuće polimerne molekule pozitivni je ion. Ion može biti *karbonij, oksonij, sulfonij ion ili kvarterni amonijev ion*

Mehanizam kationske polimerizacije

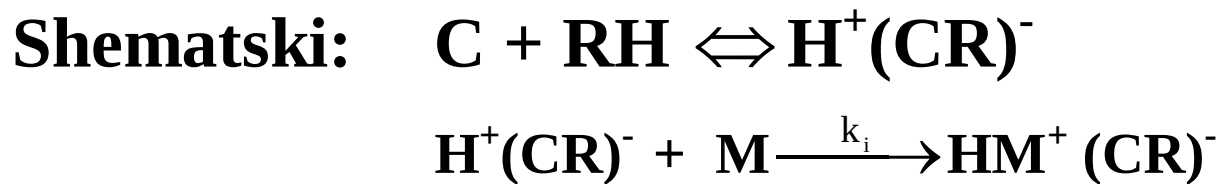
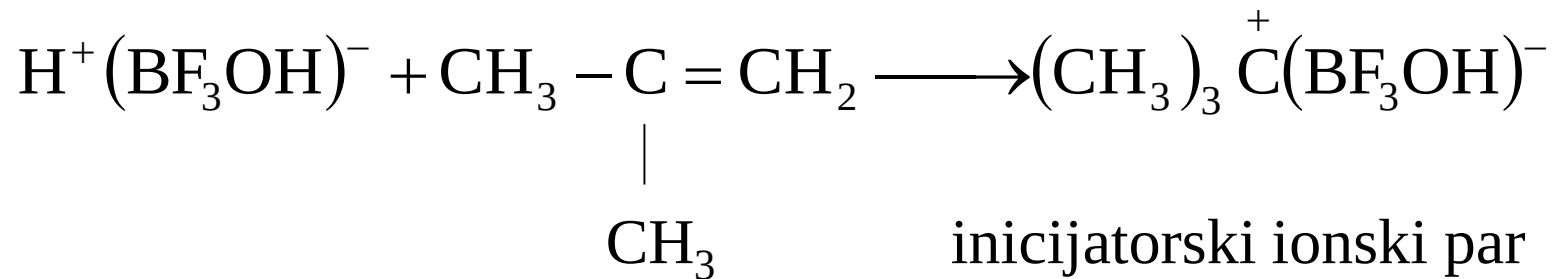
INICIJACIJA – **inicijatori otpuštaju elektrone**

Primjer: inicijatori mogu biti Lewisove kiseline i Friedel-Craftsovi katalizatori (AlBr_3 , BF_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 , TiBr_4)

BF_3 – katalizator
 H_2O - kokatalizator

$\text{BF}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ (\text{BF}_3\text{OH})^-$
katalizator - kokatalizator

Primjer: kationska polimerizacija izobutilena
- *polimerizira se uz BF_3 i H_2O*

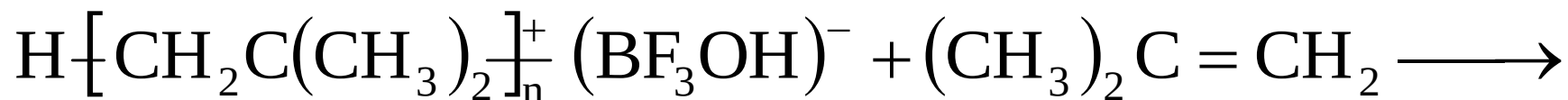


C = katalizator

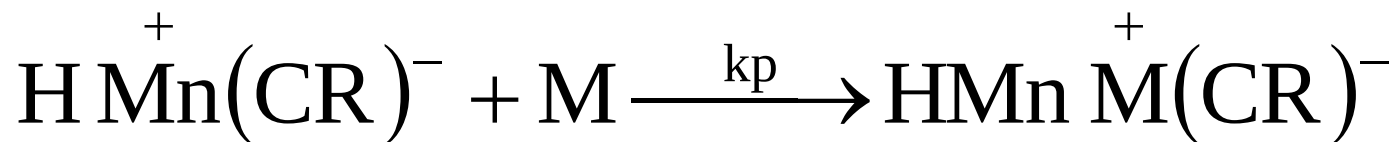
RH = kokatalizator

M = monomer

Propagacija – ionski par adira monomer

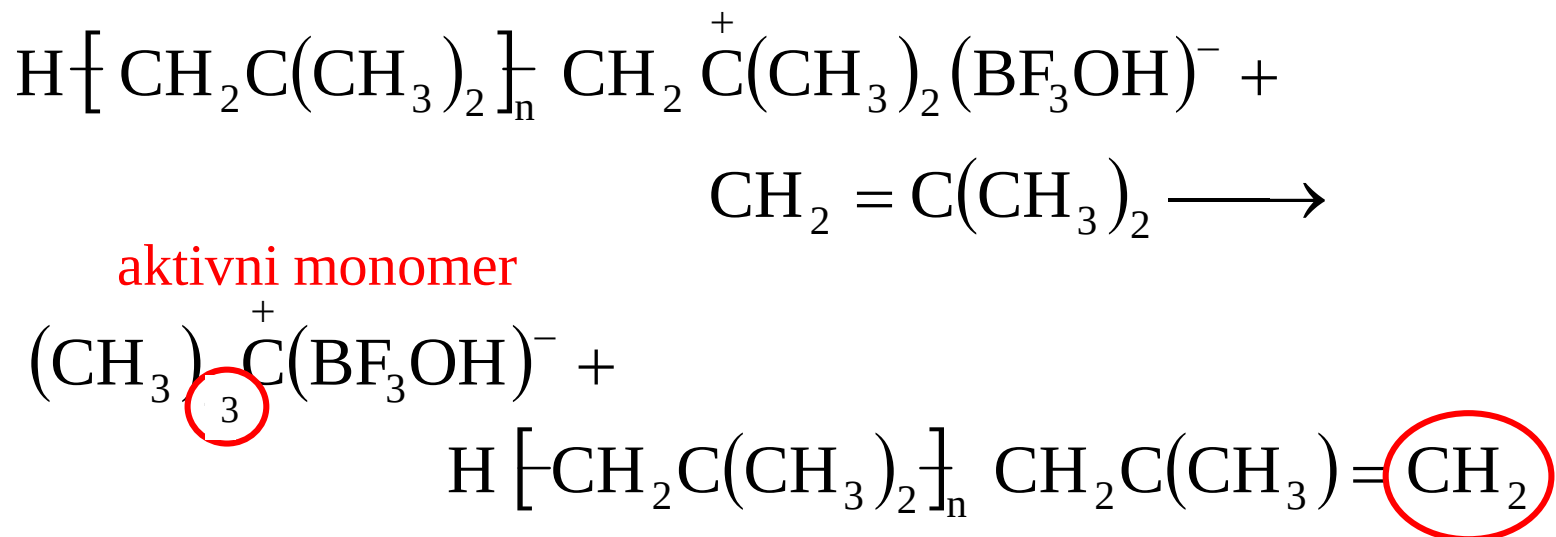


ili



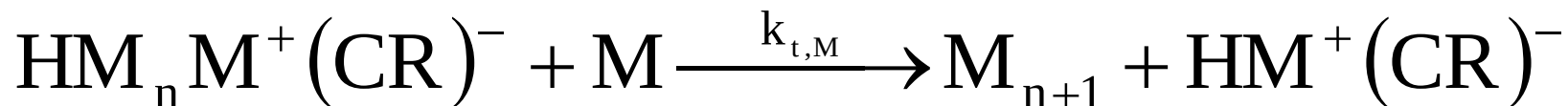
Terminacija

a) najčešće su reakcije prijenosa rasta lanca na monomer uz *nastajanje nezasićenja polimerne molekule*

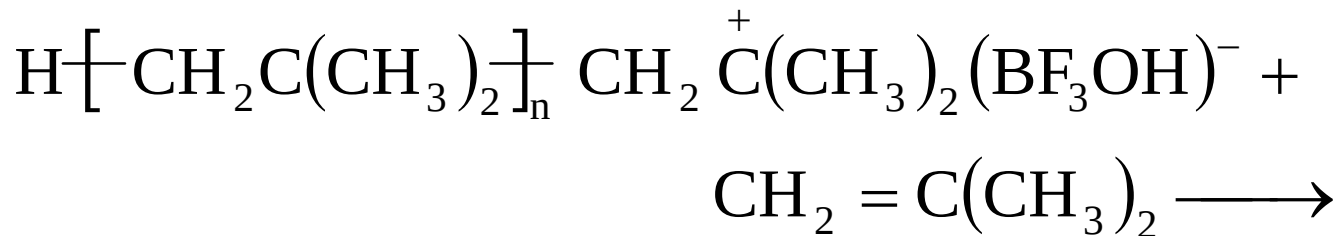


ili

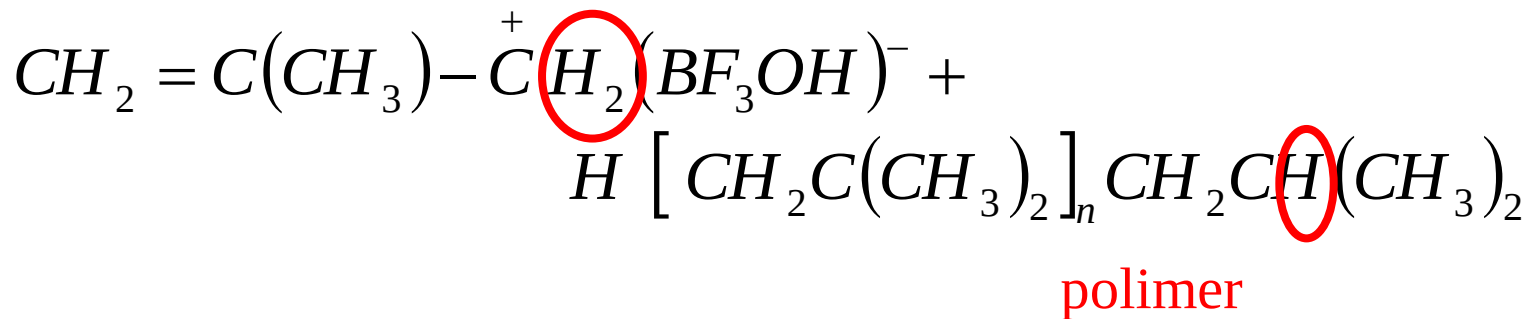
nezasićena molekula polimera



b) prijenos rasta lanca na monomer **uz uzimanje**
vodikova iona s monomera

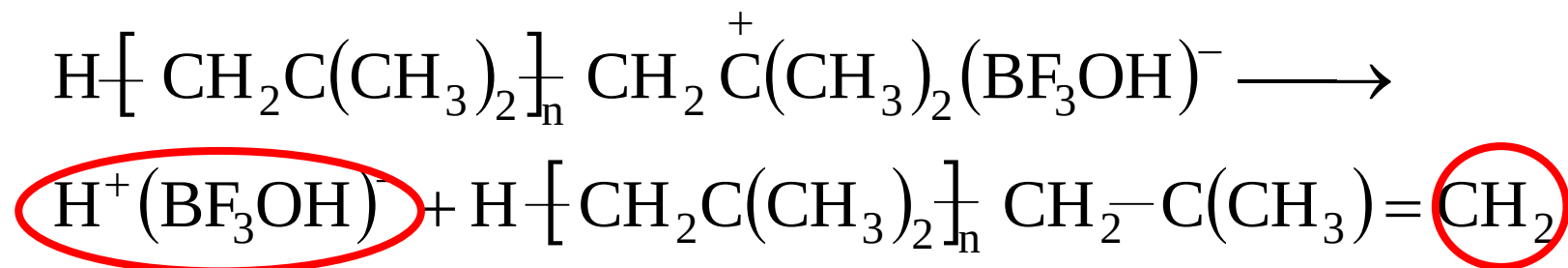


aktivni monomer



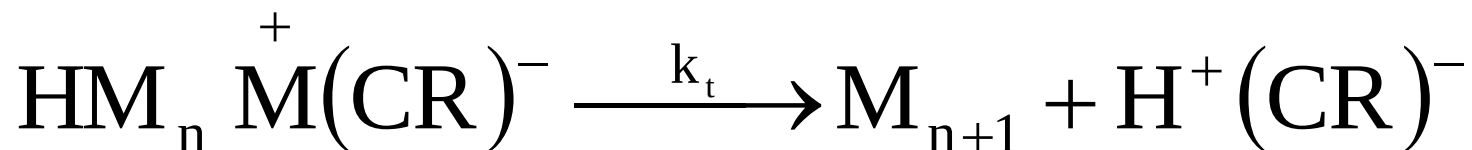
c) Može doći i do **pregrađivanja propagacijskog ionskog para**

- **spontana terminacija:**



Aktivno, živeće polimerizacije!

ili



2. ANIONSKA POLIMERIZACIJA

Inicijacija

a) metalnim amidom

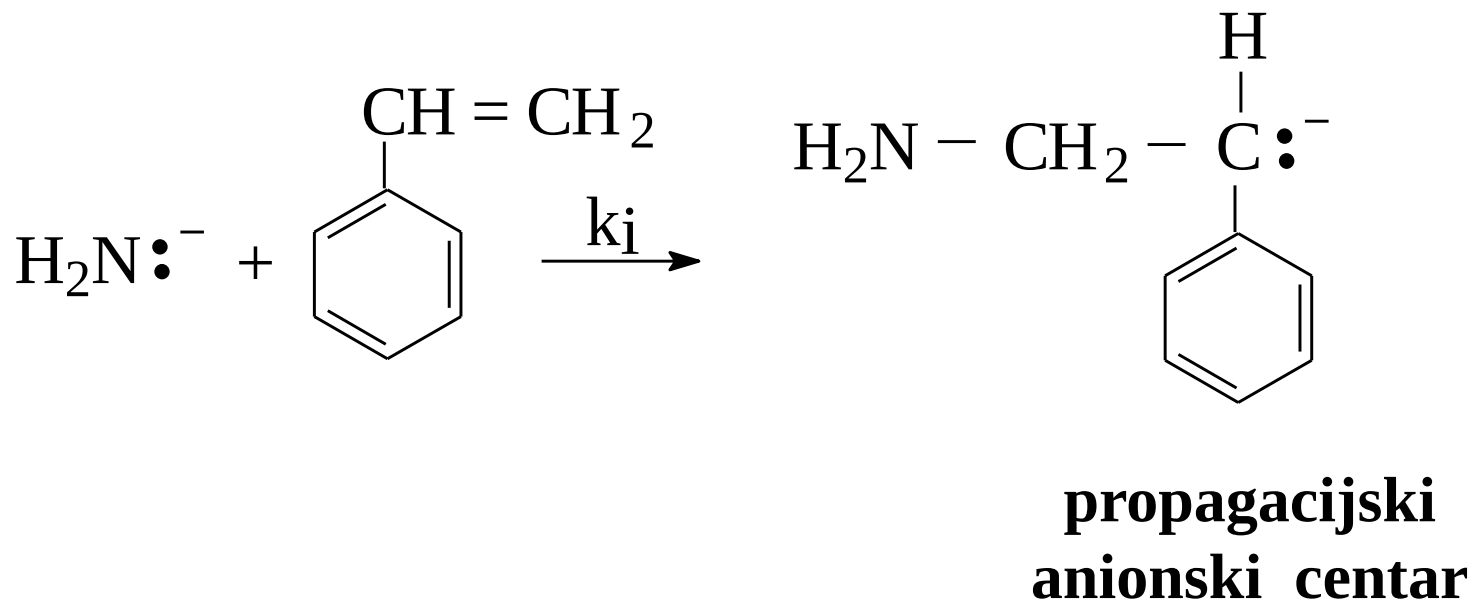
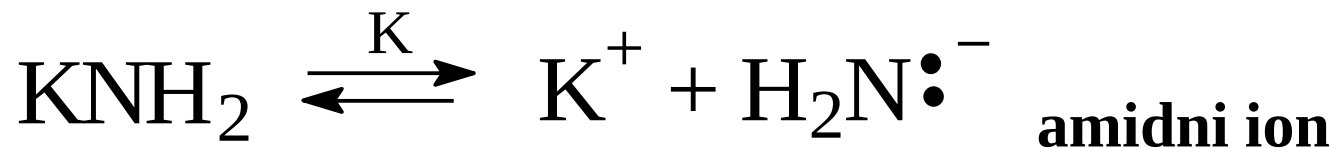
b) prijenosom elektrona

c) metalnim alkilima

- velika reaktivnost inicijatora, brzina inicijacije puno je veća od brzine propagacije, broj nastalih makromolekula jednak je broju molekula inicijatora

a) Inicijacija metalnim amidom:

polimerizacija stirena uz kalijev amid
u tekućem amonijaku na -33°C



Terminacija ide prijenosom rasta lanca na otapalo:

