

KEMIJSKO – TEHNOLOŠKI FAKULTET

SVEUČILIŠTA U SPLITU

ZAVOD ZA ORGANSKU TEHNOLOGIJU

**POLIMERIZACIJSKI PROCESI**

Diplomski studij kemijske tehnologije

# 1. POLIMERIZACIJSKI PROCESI

## 1.1. UVOD

Carothers i njegovi suradnici su prema strukturi monomera procese polimerizacije podijelili u dvije grupe: kondenzacijsku polimerizaciju i adicijsku polimerizaciju. Noviju podjelu predložio je P. Flory prema mehanizmu na: postupne (stupnjevite) i lančane polimerizacije. Pri tome sve kondenzacijske polimerizacije su postupne, ali sve postupne nisu kondenzacijske. Također su sve adicijske polimerizacije lančane, ali sve lančane ne moraju biti adicijske.

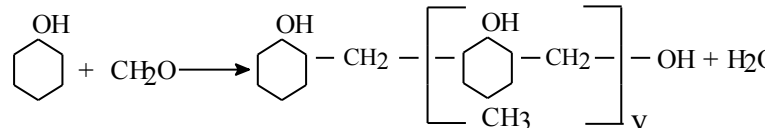
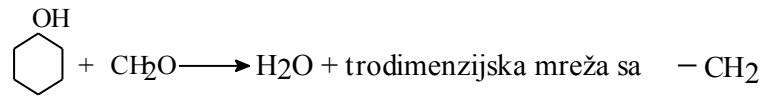
### 1.1.1. KONDENZACIJSKA POLIMERIZACIJA

Kondenzacijska polimerizacija potpuno je analogna kondenzaciji niskomolekulskih spojeva. Monomeri koji će kondenzirati kondenzacijom moraju imati barem po dvije funkcionalne skupine da bi reakcijom nastala velika molekula uz istovremeno izdvajanje neke male molekule. Najčešće je to voda, ali ovisno o polaznim monomerima mogu biti HCl, NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH i druge. Reakcija se odvija dok jedan od reaktanata potpuno ne proreagira. Za reakcije polimerizacije može se upotrijebiti također jedan monomer koji ima u molekuli dvije različite funkcionalne skupine (npr. aminokarbonska kiselina). U tablici 1.1. prikazani su primjeri postupnih polimera.

Tip produkta koji se dobije kondenzacijom određen je funkcionalnošću monomerâ. Monofunkcionalni monomeri daju samo niskomolekularne produkte. Bifunkcionalni monomeri daju linearne polimere. Ako barem jedan od monomera ima više od dvije funkcionalne skupine nastat će umreženi polimer (trodimenzijska struktura). Svojstva linearnih i trodimenzijskih polimera jako se razlikuju po kemijskim i fizikalnim karakteristikama, a posebno u topljivosti i njihovim svojstvima u otopini. Općenito, linearni polimeri su termoplastični, mogu se taliti ili postati gumasti i topljivi su u odgovarajućim otapalima. Trodimenzijski umreženi polimeri su termoreaktivni - duroplastični. Ne mogu se taliti, netopljivi su, a u otapalu bubre (povećavaju masu i volumen) i stvaraju gel. Kod elastičnih polimera-elastomera, lanci makromolekula povezani su poprečnim vezama, te imaju svojstva slična vulkaniziranoj gumi.

Tablica 1.1. Tipični postupni polimeri

TIP	Veza između pojedinih jedinica	PRIMJER
Poliesteri	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$	$y\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{COOH} \rightarrow \text{HO}[-(\text{CH}_2)_x\text{COO}-]_y\text{H} + (y-1)\text{H}_2\text{O}$ $y\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{OH} + y\text{HOOC}(\text{CH}_2)_x\text{COOH} \rightarrow \text{HO}[-(\text{CH}_2)_x\text{COO}(\text{CH}_2)_x\text{COO}-]_y\text{H} + (y-1)\text{H}_2\text{O}$ $y \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{CHOH} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} + y\text{HOOC}(\text{CH}_2)_x\text{COOH} \longrightarrow \text{trodimenzijska mreža} + \text{voc}$
Polianhidridi	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\    \quad    \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \end{array}$	$y\text{HOOC}(\text{CH}_2)_x\text{COOH} \rightarrow \text{HO}[-\text{CO}(\text{CH}_2)_x\text{COO}-]_y\text{H} + (y-1)\text{H}_2\text{O}$
Poliacetali	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{O}-\text{C}-\text{O}- \\   \\ \text{H} \end{array}$	$y\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{OH} + x\text{CH}_2(\text{OH})_2 \rightarrow \text{HO}[-(\text{CH}_2)_x\text{OCH}_2\text{O}-]_y(\text{CH}_2)_x\text{OH} + \text{ROH}$
Poliamidi	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{NH}- \end{array}$	$y\text{NH}_2(\text{CH}_2)_x\text{COOH} \rightarrow \text{H}[-\text{NH}(\text{CH}_2)_x\text{CO}-]_y\text{OH} + (y-1)\text{H}_2\text{O}$ $y\text{NH}_2(\text{CH}_2)_x\text{NH}_2 + y\text{HOOC}(\text{CH}_2)_x\text{COOH} \rightarrow \text{H}[-\text{NH}(\text{CH}_2)_x\text{NHCO}(\text{CH}_2)_x\text{CO}-]_y\text{OH} + (y-1)\text{H}_2\text{O}$
Poliuretani	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{O}-\text{C}-\text{NH}- \end{array}$	$y\text{HO}(\text{CH}_2)_x\text{OH} + \text{OCN}(\text{CH}_2)_x\text{CNO} \rightarrow [-\text{O}(\text{CH}_2)_x\text{OCONH}(\text{CH}_2)_x\text{NHCO}-]_y$
Poliurea	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{NH}-\text{C}-\text{NH}- \end{array}$	$y\text{NH}_2(\text{CH}_2)_x\text{NH}_2 + y\text{OCN}(\text{CH}_2)_x\text{CNO} \rightarrow [-\text{NH}(\text{CH}_2)_x\text{NHCONH}(\text{CH}_2)_x\text{NHCO}-]_y$
Svileno vlakno	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ -\text{C}-\text{NH}- \end{array}$	$y\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + y\text{NH}_2\text{CHR}\text{COOH} \rightarrow \text{H}[-\text{NHCH}_2\text{CONHCHR}\text{CO}-]_y\text{OH} + (y-1)\text{H}_2\text{O}$
Celuloza	$-\text{O}-\text{C}-\text{O}-$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow -[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4]-\text{O}-[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4]- + \text{H}_2\text{O}$

TIP	Veza između pojedinih jedinica	PRIMJER
Fenol-formaldehidi	$-\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$	 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})-\text{CH}_2-\left[ \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{CH}_2 \right]_y-\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ <p>(fenol/CH<sub>2</sub>O &gt; 1)</p> <p>  <math display="block">\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{trodimenzijska mreža sa } -\text{CH}_2 \text{ i } -\text{CH}_2\text{OCH}_2-</math> </p> <p>mostovima između o- i p- položaja; na prstenovima obzirom na hidroksidnu skupinu. (fenol/CH<sub>2</sub>O &lt; 1)</p>
Urea-formaldehidi	$-\text{NH}-\text{CHR}-\text{NH}-$ $-\text{CHR}-\text{N}-\text{CHR}-$ $\quad \quad  $ $\quad \quad \text{CHR}-$	$\text{NH}_2\text{CONH}_2 + \text{CH}_2\text{O} \text{ (omjer 1:1)} \rightarrow \text{NHCONH}-\text{CH}_2-\text{NHCONH}-\text{CH}_2- + \text{H}_2\text{O}$ <p>s viškom CH<sub>2</sub>O → trodimenzijska mreža + H<sub>2</sub>O</p>
Polisulfidi	$\begin{array}{c} \text{S}- \\   \\ -\text{S}-\text{S}- \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{S} \\   \quad   \\ -\text{S}-\text{S}- \\   \quad   \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$	$y\text{Cl}(\text{CH}_2)_x + y\text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{Cl}[-(\text{CH}_2)_x\text{S}-]_y\text{Na} + (y-1)\text{NaCl}$ $\text{HS}(\text{CH}_2)_x\text{SH} + \text{oksidacija} \rightarrow \text{HS}[-(\text{CH}_2)_x\text{SS}-]_y(\text{CH}_2)_x\text{SH} + \text{H}_2\text{O} \text{ ili } \text{H}_2\text{S}$ $\text{Cl}(\text{CH}_2)_x\text{Cl} + \text{Na}_2\text{S}_4 \rightarrow \text{Cl}[-(\text{CH}_2)_x\text{SS-SS-}]_y\text{Na} + \text{NaCl}$
Polisiloksani	$-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ $\quad   \quad \quad  $ $\quad \text{R} \quad \quad \text{R}$ $\begin{array}{c} \text{R} \quad \quad \text{R} \\   \quad \quad   \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- \\   \quad \quad   \\ \text{R} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \text{R}-\text{Si}-\text{R} \end{array}$	$y \text{HO}-\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \longrightarrow \text{HO} \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_y \text{H} + (y-1)\text{H}_2\text{O}$ $y \text{HO}-\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} + y \text{HO}-\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{Si}-\text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array} \longrightarrow \text{trodimenzijska mreža} + \text{voc}$

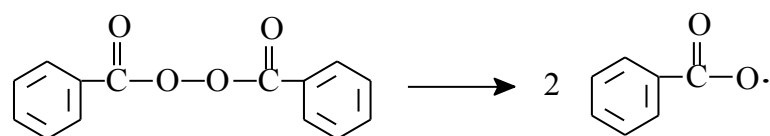
## 1.1.2. LANČANA POLIMERIZACIJA

Lančana polimerizacija je reakcija u kojoj se monomeri vežu jedan za drugi adicijom tvoreći duge lance. Monomer mora imati jednu ili više dvostrukih, odnosno trostrukih veza. Da bi otpočela polimerizacija monomer se mora aktivirati nekom reaktivnom vrstom, koja može biti slobodni radikal ili ion. Prema tome razlikuju se radikalna i ionska lančana polimerizacija.

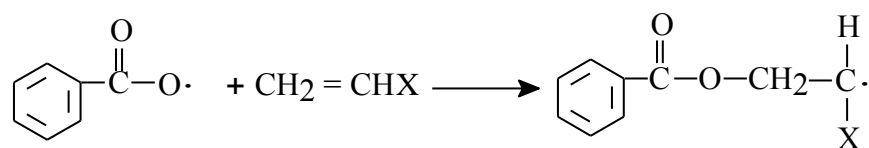
### 1.1.2.1. RADIKALNA LANČANA POLIMERIZACIJA

Slobodni radikal obično nastaje raspadom relativno nestabilne tvari, inicijatora pod utjecajem topline ili nekog drugog oblika energije. Kao inicijatori najčešće se koriste organski peroksidi, hidroperoksidi, azo spojevi, neki redoks sustavi, itd.

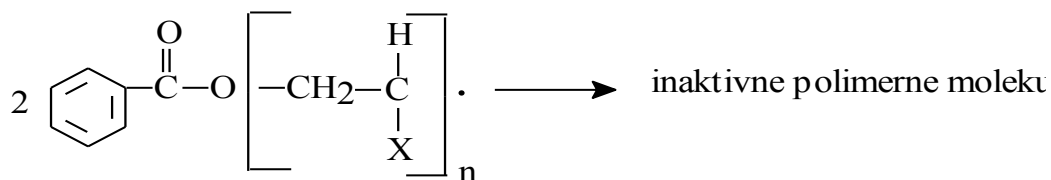
Na primjer, zagrijavanjem benzoilperoksida nastaju dva benziol radikala:



Slobodni benzoil radikal adirat će se na nezasićeni monomer, npr. vinilmonomer, pri čemu će nastati novi radikal:



U vrlo kratkom vremenu na taj radikal sukcesivno se adiraju daljnje monomerne molekule i stvara se polimerni radikal, odnosno polimerni lanac raste. Konačno se u reakciji dvaju slobodnih radikala prekida njihov rast i nastaje jedna ili dvije inaktivne polimerne molekule.



U lančanoj polimerizaciji preko slobodnih radikala razlikuju se tri glavna stupnja reakcije: iniciranje – stvaranje slobodnih radikala, propagiranje – rast lanca i terminiranje – završetak rasta lanca.

#### 1.1.2.2. IONSKA LANČANA POLIMERIZACIJA

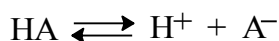
Ionska lančana polimerizacija odvija se prema općoj reakcijskoj shemi kao i polimerizacija preko slobodnih radikala, tj. sastoji se od stupnjeva iniciranja, rasta lanca i završetka rasta. Međutim, kod ionske polimerizacije aktivni krajevi rastućih polimernih lanaca nose negativni ili pozitivni naboj, pa je polimerizacije anionska ili kationska. Rast se u ovim lančanim reakcijama odvija sukcesivnim adicijama monomernih jedinica na nabijene ("reaktivne") krajnje skupine rastućih lanaca.

Mehanizmi ovih polimerizacija manje su poznati nego mehanizam polimerizacije preko slobodnih radikala iz više razloga. Reakcijski sustavi najčešće su heterogeni budući da uključuju anorganski katalizator i organski monomer. Dobiveni polimeri imaju često vrlo velike molekulske mase, a reakcija se odvija velikom brzinom, posebno pri niskim temperaturama, te je teško pratiti kinetiku, pa čak i postići reproducibilne rezultate.

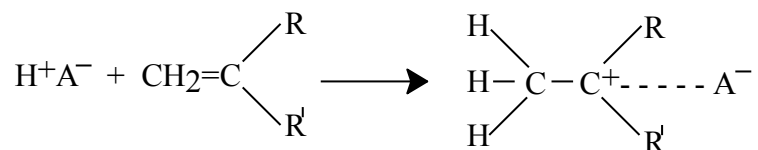
Iniciranje ionskih polimerizacija odvija se pomoću katalizatora koji se razlaže na ione. Nastali ion aktivira monomer uz stvaranje novog iona (anion ili kationa).

Za **kationsku polimerizaciju** tipični katalizatori su jake kiseline ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ) ili Lewisove kiseline ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ).

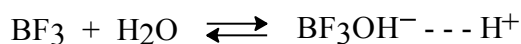
Protionska kiselina HA disocijacijom stvara proton:



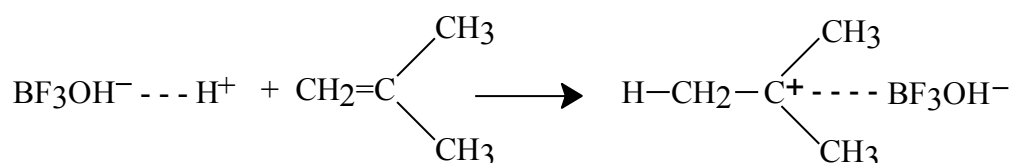
koji će direktnom adicijom na nezasićeni monomer stvoriti karbonijum ion:



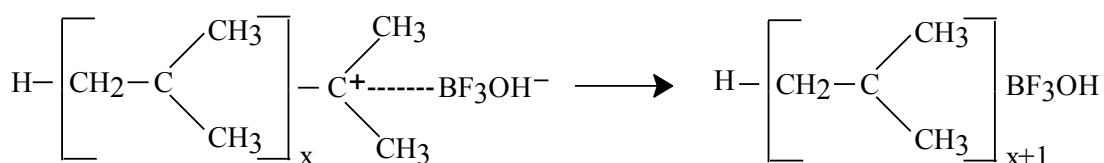
Ovaj novi reaktivni centar, kation, čini s protuionom  $A^-$  koji je u njegovoj blizini ionski par. Lewisova kiselina djeluje kao katalizator samo uz kokatalizator (voda ili metanol). Između njih se stvara kompleks koji daje  $H^+$ , za koji se pretpostavlja da je efektivni inicijator. Npr. pri polimerizaciji katalizator  $BF_3$  reagira s kokatalizatorom  $H_2O$  dajući kompleks:



koji će se adirati na monomer:



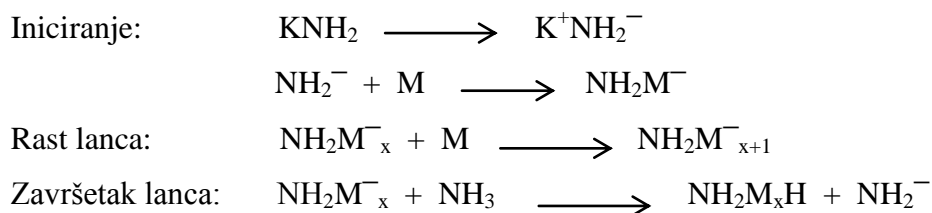
i stvoriti karbonijum ion. Rast lanca odvija se daljnjom adicijom monomernih molekula. Završetak rasta dešava se prijenosom rasta na drugu molekulu (monomera ili otapala ili nečistoće poput vlage), spontanom terminacijom ili kombinacijom s protuionom:



**Anionska polimerizacija** primjenjivala se u komercijalne svrhe davno prije nego li je bila poznata priroda te polimerizacije (proizvodnja buna sintetičkih guma u Njemačkoj i Rusiji polimerizacijom butadiena).


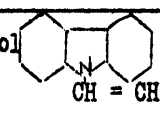
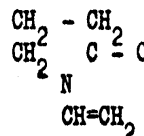

Tipični katalizatori za anionsku polimerizaciju su alkalni metali u tekućem amonijaku (npr.  $KNH_2$ ), alkili alkalnih metala (npr. butil-litijum  $C_4H_9Li$ ), te Grignard-ovi reagensi ( $RMgX$ ).

Mehanizam polimerizacije sličan je mehanizmu kationske polimerizacije. Katalizator disocijacijom stvara anion, npr. kalijev amid stvara amidni ion koji napada monomer stvarajući negativni monomer ion. Taj anion reagira sa sljedećim monomerom, itd., odnosno lanac raste adicijom monomera na aktivni kraj rastućeg lanca sve dok ne dođe do završetka lanca.



U tablici 2 dani su primjeri monomera koji će polimerizirati lančanom polimerizacijom (kationskom, radikalnom ili anionskom).

Tablica 1.2. Monomeri koji polimeriziraju lančanom polimerizacijom.

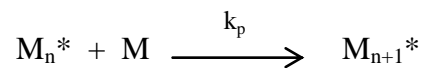
KATIONSKA	SLOBODNI RADIKALI	ANIONSKA
Izobutilen i derivati, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{R}$ Alkil vinil eteri, $\text{CH}_2=\text{CHOR}$ i srodni tipovi etera. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{OR}$ , $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OR})_2$ , $\text{CH}_3\text{OCH}=\text{CHOCH}_3$ Kumaron, inden Derivati $\alpha$ -metilstirena, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$ 	Halogenirani vinili $\text{CH}_2=\text{CHX}$ $\text{CH}_2=\text{CX}_2$ $\text{CF}_2=\text{CPR}$ $\text{CP}_2=\text{CX}_2$ gdje je X = halogen, vodik (ali $\text{CH}=\text{CH}_2$ nije uključen) vinil esteri, $\text{CH}_2=\text{CHOCOR}$	Viniliden cijanid $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH})_2$ i srodni cijanoderivati, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{Y}$ , gdje je $\text{Y}=\text{SO}_2\text{R}$ , $\text{CP}$ , $\text{COOR}$ Nitroetileni $\text{CH}_2=\text{C}(\text{NO})_2\text{R}$
OR	KATIONSKA ILI PREKO SLOBODNIH RADIKALA	SLOBODNI RADIKALI ILI ANIONSKA
N-vinil karbazol		Akrilni i metakrilni esteri Viniliden esteri, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOR})_2$ Derivati akrilonitrila, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{R}$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{CONH}_2$
N-vinil piroliden,		
KATIONSKA, SLOBODNI RADIKALI, ANIONSKA		
Etilen, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ , Butadien, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , Stiren, $\text{CH}_2=\text{CH}$ , $\alpha$ -metilstiren, metil vinil keton 		



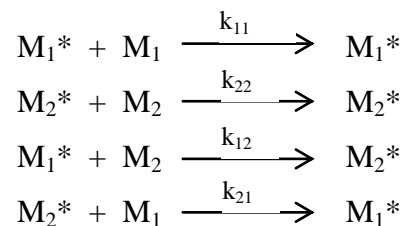
### 1.1.3. KOPOLIMERIZACIJA

Istovremenom polimerizacijom dvaju ili više različitih monomera mogu nastati makromolekule koje u lancu sadrže više vrsta osnovnih jedinica (segmera). Industrijsko izvođenje kopolimerizacije vrlo je značajno, jer na ovaj način nastaju produkti koji u određenoj mjeri posjeduju osobine i jednog i drugog polimera. Industrijski su naročito značajni kopolimeri stirena i butadiena (sintetički kaučuk), stirena i akrilonitrila, vinil-klorida i vinil-acetata, kao i mnogi drugi.

Razmatrajući proces rasta homopolimera proučava se samo jedan proces, tj. reakcija radikala s njegovim vlastitim monomerom, što se simbolički može prikazati:



Međutim, pri kopolimerizaciji dvaju različitih monomera,  $M_1$  i  $M_2$ , moguće su četiri reakcije rasta:



gdje  $k_{11}$ ,  $k_{12}$ ,  $k_{21}$  i  $k_{22}$  predstavljaju konstante brzine reakcije rasta. Kvalitativno je lako vidjeti kako će struktura nastalog kopolimera ovisiti o brzinama ovih paralelnih reakcija, odnosno njihovim omjerima  $r_1 = k_{11}/k_{12}$  i  $r_2 = k_{22}/k_{21}$  (omjeri reaktivnosti monomera).

Dva su slučaja ekstremnog kinetičkog ponašanja. Za prvi slučaj vrijedi:

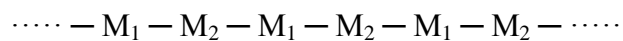
$$\frac{k_{12}}{k_{11}} = \frac{k_{21}}{k_{22}} = 0$$

što znači da monomerni radikali nemaju uopće afinitet prema drugom monomeru i neće se odvijati kopolimerizacija, nego će nastati dva homopolimera  $(M_1)_n$  i  $(M_2)_n$ .

U drugom slučaju vrijedi:

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{k_{22}}{k_{21}} = 0$$

odnosno monomerni radikali će imati afiniteta samo prema drugom monomeru i nastati će alternirajući kopolimer:



Većina kopolimerizacija je između ova dva krajnja slučaja, odnosno nastaju kopolimeri statističke raspodjele:



Poznavanjem odnosa  $r_1$  i  $r_2$  i odabiranjem molarnog omjera monomera na početku reakcije mogu se sintetizirati kopolimeri željenog sastava.

## 2. METODE POLIMERIZACIJE

### 2.1. POLIMERIZACIJA U HOMOGENOJ FAZI

#### 2.1.1. POLIMERIZACIJA U MASI

Polimerizacija u masi (ili samog monomera) sastoji se u tome da se tekući monomer zagrijava pri povišenoj temperaturi pri čemu masa polimerizira prelazeći iz rijetke tekućine u viskozni sirup, koji u kasnijim fazama potpuno očvrstne. Veliku teškoću pri ovakvom načinu rada predstavlja odvođenje reakcijske topline, naročito zbog progresivnog povećanja viskoznosti napredovanjem stupnja konverzije. Zbog otežanog miješanja dolazi do lokalnog pregrijavanja u masi, zbog čega neproreagirani monomer u unutrašnjosti mase može proključati stvarajući mjehure, a u izuzetno teškim slučajevima može doći i do eksplozije. Zbog toga se ovakav način polimerizacije industrijski koristi samo u ograničenom broju slučajeva, kao npr. za izradu prozirnih ploča od metilmetakrilata (pleksiglas, polimerizacijom djelomično polimeriziranog monomera u kalupu neznačajne širine koji se izvana hladi vodom), optičkih predmeta i sl. Postoje i kontinuirani postupci polimerizacije u masi, kao npr. kod stirena. Dobiveni proizvodi su vrlo čisti, ne sadrže strane primjese i ostatke inicijatora, ali im je zbog neujednačenosti uvjeta polimerizacije raspodjela molekularnih masa vrlo široka.

#### 2.1.2. POLIMERIZACIJA U OTOPINI

Nedostatak u kontroli temperature kod polimerizacije u masi u potpunosti je izbjegnuto kod polimerizacije u otopini. Reakcijom oslobođena toplina ovdje je rasprostranjena u čitavom sustavu otopina-otopljena tvar, a gornja temperaturna granica je određena vrelištem otapala, što isključuje mogućnost pregrijavanja i osigurava ravnomjeran tijek reakcije. Ograničenjem temperature dozvoljava se samo određena brzina reakcije. Reakcija je također uspoređena uslijed solvatacije monomernih molekula, što znatno smanjuje broj mogućih kolizija monomera u jedinici vremena. Na taj su način priroda otapala i koncentracija monomera odlučujući faktori rasta i brzine polimerizacije pri određenoj temperaturi.

I pored ovih prednosti polimerizacija u otopini ima ograničenu industrijsku primjenu iz razloga što se iz polimera nikada ne mogu potpuno ukloniti tragovi otapala, a i srednje molekulske mase polimerizacijskog produkta relativno su niske.

Postupak je sam po sebi jednostavan, otopina monomera i katalizatora zagrijavaju se dok se ne postigne određeni stupanj konverzije. Ostatak monomera i otapalo mogu se ukloniti ili destilacijom s vodenom parom ili u vakuumu. Polimer se može također odvojiti od otapala dodatkom tekućina koje djeluju kao sredstva za taloženje polimera.

Mala modifikacija metode polimerizacije u otopini ima industrijsku primjenu u proizvodnji akrilonitrila. Prema tom postupku monomer se pomiješa s otapalom koje ga otapa dok ne otapa polimer, nego ga taloži.

## 2.2. POLIMERIZACIJA U HETEROGENOJ FAZI

### 2.2.1. EMULZIJSKA POLIMERIZACIJA

Slabosti prethodnih postupaka polimerizacije, teška kontrola topline kod polimerizacije u masi, produkti male molekulske mase, spora reakcija i prisustvo tragova otapala kod polimerizacije u otopini, uspješno su prevladane polimerizacijom jednog ili više monomera u emulzijskoj fazi. Tekući monomeri (ili monomeri prevedeni u tekuće stanje) koji su inače netopljivi u vodi dovedu se u stanje emulzije pomoću bilo kojeg uobičajenog emulgatora i pojavljuju se u emulziji kao sferične čestice veličine 1-10  $\mu\text{m}$ . Za vrijeme polimerizacije pod utjecajem topline i prikladnog katalizatora srednja veličina čestica smanji se za 1/10 početne veličine, a polimer se obično dobiva u formi vrlo stabilne emulzije nazvane lateks. Komercijalni lateks može imati vrlo ujednačenu veličinu čestica.

Temperatura procesa se lako kontrolira, budući da se toplina reakcije trenutno prenosi na vodeni medij i svako pregrijavanje je na taj način spriječeno. Reakcija teče vrlo brzo u usporedbi s polimerizacijom u masi i polimerizacijom u otopini, a srednja molekulska masa dobivenog polimera je znatno veća nego kod produkata dobivenih u sličnim uvjetima jednom od dvije prije navedene metode. Zbog toga je metoda emulzijske polimerizacije od posebnog tehnološkog značaja, te se veliki broj industrijskih polimerizacija izvodi na taj način.

### 2.2.2. SUSPENZIJSKA POLIMERIZACIJA

Suspenzijska (perl) polimerizacija izvodi se u tako da se monomer suspendira u nekom mediju, obično vodi, bez primjene emulgatora. Monomer se snažnim miješanjem razbije u loptice (perle) promjera 0,5 – 3 mm, koje tijekom polimerizacije potpuno očvrstnu. I pri ovom načinu rada oslobođena reakcijska toplina gotovo se trenutno prenosi na vodeni medij, tako da kontroliranje temperature polimerizacije ne predstavlja teškoću. Po završenoj polimerizaciji očvrstle se perle lako odvoje od tekućine, operu i osuše.

Reakcija se sastoji od tri odvojene faze. Za vrijeme prve faze savladan je inhibicijski period polimerizacije, te se stvori nešto polimera, a viskoznost tekućih globula malo se promijeni.

U sljedećoj fazi rada stvara se dosta polimera koji se brzo otapa u onom dijelu monomera koji još nije polimeriziran. Na taj način globule postaju vrlo viskozne i ljepljive. Ako u ovoj fazi rada iz nepredviđenih razloga dođe do prekida rada mješalice, loptice se vrlo brzo slijepe u grumen koji se više ne može rastaviti. Međutim, ako se ovaj kritični period s uspjehom prijeđe, globule očvrstnu do te mjere da se više ne mogu slijepiti.

Da bi se izbjegla aglomerizacija potrebno je dodati male količine stabilizatora suspenzije koji obavija površinu globula, te ih zaštićuje od direktnog dodira jedne s drugom. Po završetku reakcije stabilizator se potpuno se ukloni ispiranjem vodom ili flotacijom.

Stabilizatori mogu biti organskog ili anorganskog podrijetla, kao npr. želatina, škrob, polivinil alkohol i drugi u vodi topljivi makromolekularni spojevi, odnosno bentonit, talk, diatomejska zemlja ili barijev sulfat.

Najdjelotvorniji katalizatori perl polimerizacije su peroksidi, koji su netopivi u monomeru.

Veličina perli može se mijenjati po volji, a određena je uvjetima brzine i djelotvornosti miješanja, tipom i količinom korištenog stabilizatora suspenzije, brzinom pretvorbe koja ovisi o temperaturi i koncentraciji katalizatora, o omjeru monomera prema suspenzijskom mediju i pH vrijednosti reakcijske smjese. Temperatura reakcije ograničena je tako da je donja granica ona temperatura kod koje počinje raspad inicijatora u radikale, a gornje granica predstavlja vrelište suspenzijske

tekućine, odnosno temperaturu pri kojoj dolazi do omekšanja polimera, između 26 i 90 °C.

Brzina emulzijske polimerizacije mnogo je veća nego kod polimerizacije u masi ili suspenziji. Također, srednja molekulska masa emulzijskog polimera je veća od one suspenzijskog polimera, a pogotovo od polimera dobivenog polimerizacijom u masi. Međutim suspenzijska polimerizacija daje produkte daleko čišće od emulzijske.

### 3. POLIESTERIFIKACIJA ADIPINSKE KISELINE S DIETILEN-GLIKOLOM

#### 3.1. UVOD

Poliesteri su polimeri koji u temeljnim makromolekulnim segmentima sadrže esterske skupine. Proizvode se postupnom polimerizacijom, najčešće polikondenzacijom dikarboksilnih kiselina i diola. Ovisno o strukturi upotrijebljenih monomera (alifatski, aromatski, zasićeni ili nezasićeni) poliesteri mogu imati vrlo raznolika svojstva, primjerice različit sadržaj kristalnih područja, talište, staklište, fleksibilnost lanca, toplinsku postojanost itd.

Tipični alifatski poliesteri ne mogu se koristiti direktno kao strukturalni materijali, ali se zbog niskog staklišta koriste kao omekšavala i reakcijske komponente u sintezi poliuretana. Alifatski poliesteri za ove primjene moraju biti potpuno fleksibilni, male ili nikakve sklonosti prema kristalizaciji.

Kao omekšavala upotrebljavaju se najčešće za poli(vinil-klorid) i poli(vinil-acetat), gdje im njihova niska hlapljivost, otpornost prema ekstrakciji otapalima i slaba migrirajuća svojstva daju prednost pred konvencionalnim niskomolekulnim omekšavalima. Najčešća poliesterska omekšavala su adipati, azelati ili sebacati s alkoholnom komponentom dietilen-glikolom, 1,3-butandiolom ili neopentilen-glikolom. Njihove prosječne molekularne mase obično su u području  $1000-2000 \text{ g mol}^{-1}$ , a samo ponekad u području  $6000-8000 \text{ g mol}^{-1}$ . Većina ovih poliestera ima lance terminirane hidroksilnim skupinama što se postiže suviškom diola u sintezi.

Reakcije poliesterifikacijske, osim nekih izuzetaka, zahtijevaju visoke temperature (uglavnom od  $150$  do  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ) i duga vremena reakcije. Izravna poliesterifikacija je reakcija samokatalizirana karboksilnim kiselinskim skupinama, ali se zbog trošenja istih tijekom reakcije, za održavanje brzine reakcije koriste dodatni katalizatori, kao što su sulfonske kiseline (p-toluensulfonska kiselina ili kamforsulfonska kiselina), fosforna kiselina itd.

### 3.2. KINETIKA POLIESTERIFIKACIJE

Poliester je prototip kondenzacijskog polimera i prikladan je za kinetička ispitivanja. Brzina reakcije poliestifikacije može se izraziti smanjenjem koncentracije karboksilnih skupina:

$$\text{Brzina reakcije} = -\frac{d[\text{COOH}]}{dt} \quad (1)$$

Poznato je da su poliestifikacije katalizirane kiselinom, stoga je:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k[\text{COOH}][\text{OH}][\text{kiselina}] \quad (2)$$

Razlikuju dva slučaja:

- 1) kiseli katalizator nije dodan u reakciju
- 2) kiseli katalizator je dodan, a njegova koncentracija ostaje konstantna tijekom polimerizacije.

Dalje će se razmatrati samo drugi slučaj.

#### 3.2.1. POLIESTERIFIKACIJA KATALIZIRANA KISELINOM

Dodatkom kiselog katalizatora u poliestifikacijski sustav koji sadrži jednake količine [COOH] i [OH] skupina, jednadžba (2) postaje:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = [\text{COOH}]^2 (k_3[\text{COOH}] + k_{cat}[\text{H}^+]) \quad (3)$$

gdje je  $k_3$  konstanta brzine nekatalizirane reakcije poliestifikacije koja je reakcija trećeg reda, a  $k_{cat}$  konstanta brzine kataliziranog procesa.



Koncentracija katalizatora,  $[H^+]$ , ne mijenja se tijekom reakcije i općenito vrijedi:

$$k_{cat}[H^+] \gg k_3[COOH] \quad (4)$$

Stoga, uz  $k_{cat}[H^+] = k_2$  jednadžba (3) postaje:

$$-\frac{d[COOH]}{dt} = k_2[COOH]^2 \quad (5)$$

Konverzija ili doseg reakcije ( $P$ ) definira se kao udio proreagiranih COOH skupina u nekom vremenu  $t$ ,  $[COOH]$ , u odnosu na početno prisutne,  $[COOH]_0$ :

$$P = \frac{[COOH]_0 - [COOH]}{[COOH]_0} \quad (6)$$

ili

$$[COOH] = (1 - P)[COOH]_0 \quad (7)$$

Integriranjem jednadžbe (5) i uz jednadžbu (7) dobije se izraz (8):

$$\frac{1}{1 - P} = 1 + k_2[COOH]_0 t \quad (8)$$

tj. zavisnost konverzije o vremenu reakcije za kataliziranu poliestifikaciju. Reakcija je drugog reda s konstantom brzine reakcije  $k_2$ , koja se određuje iz nagiba pravca dobivenog prema jednadžbi (8):

$$k_2 = \frac{\text{nagib}}{[COOH]_0} \quad (9)$$

### 3.2.2. ODREĐIVANJE AKTIVACIJSKE ENERGIJE POLIESTERIFIKACIJE

Određivanjem konstante brzine reakcije pri nekoliko temperatura, može se odrediti i aktivacijska energija procesa poliesterifikacije. Promjena konstante brzine reakcije s temperaturom dana je Arrheniusovom jednačbom:

$$k = A \cdot e^{E/RT} \quad (10)$$

gdje je:

$A$  - predeksponencijalni faktor

$E$  - aktivacijska energija

$R$  - opća plinska konstanta /  $\text{kJkmol}^{-1}\text{K}^{-1}$

$T$  – temperatura / K.

Logaritmiranjem jednačbe (10) dobije se:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (11)$$

Ovisnost  $\ln k$  vs.  $1/T$  je linearna funkcija. Iz nagiba pravca ( $-E/R$ ) izračuna se aktivacijska energija ( $E$ ), a iz odsječka pravca na ordinati ( $\ln A$ ) predeksponencijalni faktor  $A$ .

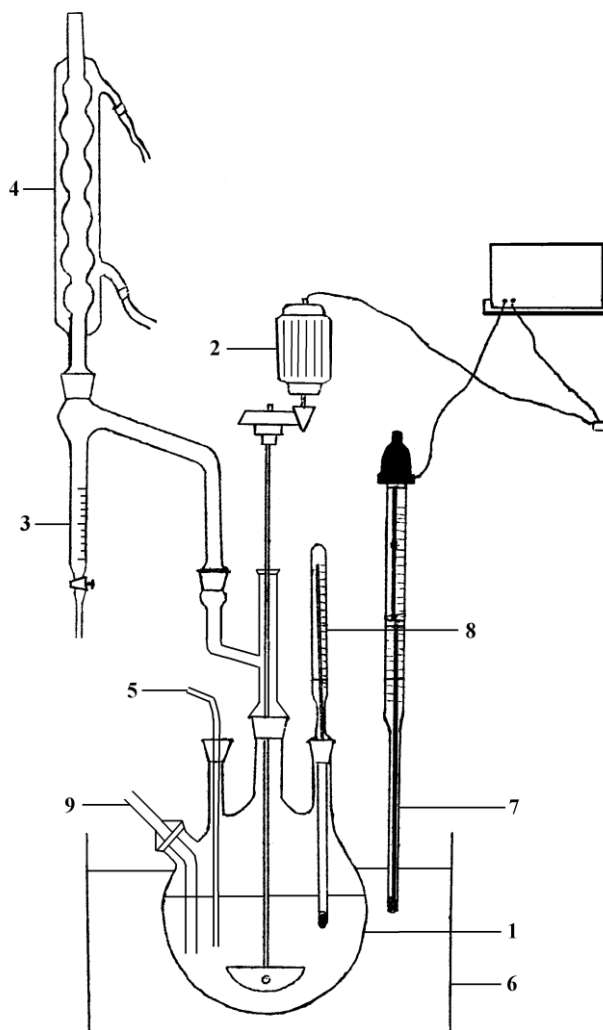
### 3.3. EKSPERIMENTALNI RAD

#### REAKTANTI:

1. adipinska kiselina
2. dietilen-glikol
3. dekalin
4. p-toluensulfonska kiselina monohidrat
5. pirogalol
6. aceton
7. metanol
8. kalijev hidroksid

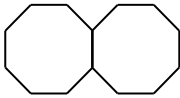
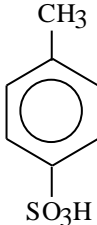
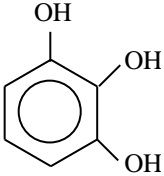
#### PRIBOR:

1. reaktor
2. miješalo
3. graduirani destilacijski trap
4. povratno hladilo
5. cijev za uvođenje inertnog plina
6. termostatska kupelj
7. kontaktni termometar
8. termometar
9. cijev za uzimanje uzorka



Slika 3.1. Aparatura za sintezu poliesteru.

Tablica 3.1. Značajke kemikalija upotrijebljenih u vježbi.

Kemikalije	Formula	Molarna masa M/[g $\text{mol}^{-1}$ ]	Gustoća, $\rho$ /[kg $\text{m}^{-3}$ ]
Adipinska kiselina	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> )	146,14	-
Dietilen-glikol	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -OH (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> )	106,12	1,120
Dekalin (mješavina cis i trans izomera za sintezu)	 (C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> )	138,25	0,881
p-toluen-sulfonska kis. monohidrat	 (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> SH <sub>2</sub> O)	190,22	
Pirogalol (1,2,3-trihidroksi-benzen)	 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> )	126,11	-
Aceton	H <sub>3</sub> CCOCH <sub>3</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O)	58,08	0,790
Metanol	CH <sub>3</sub> OH (CH <sub>4</sub> O)	32,04	0,790
KOH	KOH	56,11	-

### Postupak rada:

Aparatura za sintezu poliestera prikazana je na slici 3.1. Reaktorska posuda (1) s četiri grla opremljena je mehaničkim miješalom (2), graduiranim destilacijski trapom (3) određenog volumena (25 mL) na vrhu kojeg se nalazi hladilo (4), te sa cijevi za uvođenje inertnog plina (dušika) (5). Reaktorska posuda uronjena je u termostatsku kupelj (6) napunjenu silikonskim uljem i opskrbljenu kontaktnim termometrom (7). Dušik iz boce pod tlakom propušta se kroz posudu napunjenu otopinom pirogalola kako bi se odstranio kisik, a potom se suši prolaskom kroz U-cijev ispunjenu silikagelom. U tikvicu se prije početka sinteze ulije 17,5 mL dekalina koji služi kao azeotropno otapalo za iznošenje reakcijske vode, koja će se zajedno s dekalinom sakupljati u destilacijskom trapu, a zatim se doda 0,5 mol adipinske kiseline. Kada temperatura u termostatskoj kupelji dosegne 150 °C doda se kroz grlo za uzimanje uzorka (8) 0,5 mol lagano zagrijanog dietilen-glikola (ekvimolarni omjer reaktanata). Nakon toga se kroz isti otvor u reakcijsku smjesu dodaje određena količina katalizatora p-toluensulfonske kiseline (npr. 0,1 % = 0,085 g). Temperatura kupelji postupno se podiže dok ne otpočne refluksiranje dekalina, što se obično događa pri temperaturi nižoj od 180 °C. Temperatura se zatim podesi na 180 °C i održava konstantnom na sve dok se u destilacijskom trapu ne sakupi jedna četvrtina od prethodno izračunate stehiometrijske količine reakcijske vode. Količina izdvojene vode tijekom polimerizacije bilježi se u razmacima od 1 minute. Ako se granična površina vode i dekalina ne može razabrati, u separator se doda nekoliko kapi indikatorske otopine bromtimol plavila, koja se koncentrira na graničnoj površini.

Nakon što se iz reakcije izdvoji jedna četvrtina vode, temperatura termostatske kupelji povisi se za 10 °C i potom održava konstantnom pri 190 °C. Količina odstranjene vode u separatoru i dalje se bilježi svake minute, a pri svakom očitavanju bilježi se i temperatura. Ako se voda mora odstraniti iz destilacijskog trapa (izdvojena količina vode je veća od volumena trapa) potrebno ju je nadomjestiti jednakom količinom dekalina kako bi se u sustavu održavao isti volumen. Nakon što se izdvojilo otprilike polovina ukupne vode, zaustavi se miješalo i kapaljkom se kroz cijev za uzimanje uzorka (8) uzme uzorak (oko 2 g vrele smole) u izvaganu Erlemayerovu tikvicu od 50 mL. Uzorak služi za određivanje kiselinskog broja.

Temperatura kupelji povisi se za daljnjih 10 °C i zatim se reakcija vodi izotermno pri 200 °C sve dok se ne izdvoji otprilike 3/4 stehiometrijske količine vode, kada se opet uzima uzorak za određivanje kiselinskog broja. Postupak povišenja temperature se

ponavlja do 210 °C, a reakcija vodi izotermno sve dok se znatno ne smanji brzina izdvajanja vode. Tada se uzme posljednji uzorak smole za određivanje kiselinskog broja, a zatim prekine reakcija.

Neke reaktante ne može se pustiti da reagiraju do stehiometrijskih količina, budući da sporedne reakcije uzrokuju umreženje koje ima za posljedicu stvaranje gela (netopljivog polimera). Ako se reakcijska smjesa počne umrežavati i penjati uz miješalo treba dodati još dietilen-glikola koji će potaknuti reakciju izmjene estera, što će spriječiti reakciju umreženja i olakšati odstranjivanje poliestera iz posude. Mjerenja koja se obave nakon što je došlo do umreženja potpuno su beznačajna.

Nakon završetka reakcije, odstrane se destilacijski trap i cijev za propuštanje dušika. Kad se mješavina smole i dekalina ohladi ispod 200 °C, prelije se iz reakcijske tikvice u staklenu posudu otpornu na toplinske šokove. Reakcijska posuda se također prebriše pamučnim tamponom i opere acetonom.

Nakon što se ohladi do sobne temperature, smjesa dekalina i poliestera razdvoji se u dva dijela. Donji sloj smole izdvoji se jednostavnim dekantiranjem gornjeg bistrog sloja, dekalina.

Osim opisane sinteze poliestera postupnim povišenjem temperature od 150 do 210 °C, poliestifikacija se može provoditi i izotermno, odnosno pri 160, 170, 180 i 190 °C. Samo podaci dobiveni izotermno mogu biti upotrijebljeni za kinetičko izračunavanje.

### 3.3.1. Određivanje kiselinskog broja

Kiselinski broj (KB) predstavlja broj miligrama KOH koji potreban za neutralizaciju slobodne kiseline sadržane u 1 gramu uzorka.

Uzorak smole određene mase otopi se u Erlenmayerovoj tikvici u 10 mL acetona, prethodno neutraliziranog alkoholnom otopinom KOH. Otopina se titrira 0,8 molL<sup>-1</sup> alkoholnom otopinom KOH uz indikator fenolftalein do prve pojave slabo ljubičaste boje.

Kiselinski broj izračunava se prema izrazu:

$$KB = \frac{a \cdot 56 \cdot 0,8 \cdot f}{O} [mgKOH / g] \quad (12)$$

gdje je:

$a$  – mL 0,8 mol L<sup>-1</sup> KOH

$f$ - faktor 0,8 mol L<sup>-1</sup> KOH

$O$  - odvaga u gramima.

Primjer izračunavanja konstante brzine reakcije

$$KB = \frac{7,3 \cdot 56 \cdot 0,8 \cdot 0,9875}{2,2899} = 141,03 \text{ mg KOH/g smjese}$$

$$n(KOH) = \frac{141,03}{56} = 2,518 \text{ mmol KOH/g smjese}$$

$$n(C_6H_{10}O_4) = \frac{n(KOH)}{2}$$

$$n(C_6H_{10}O_4) = \frac{2,518}{2} = 1,259 \text{ mmol/g smjese}$$

$$n(COOH) = 2,518 \text{ mmol/g smjese}$$

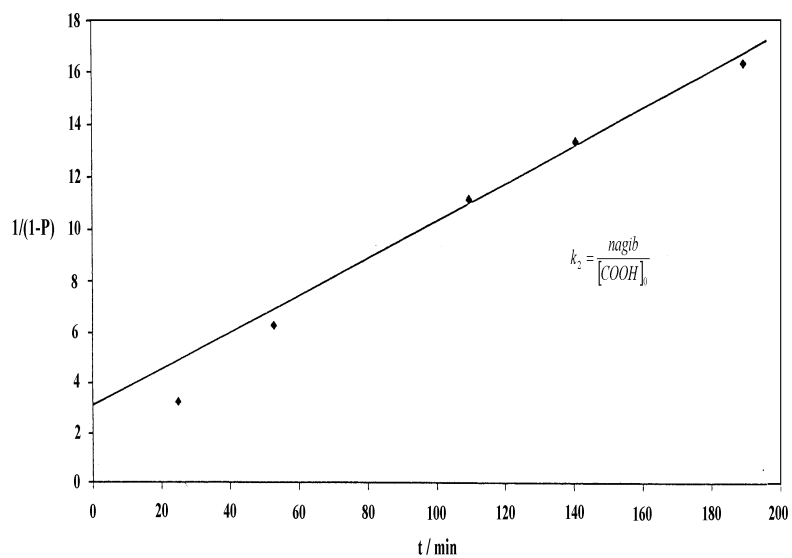
$$m(\text{smjese}) = m(C_6H_{10}O_4) + m(C_4H_{10}O_3) + m(C_{10}H_{18}) =$$

$$= 73,07 \text{ g} + 53,06 \text{ g} + 15,4 \text{ g} = 141,53 \text{ g}$$

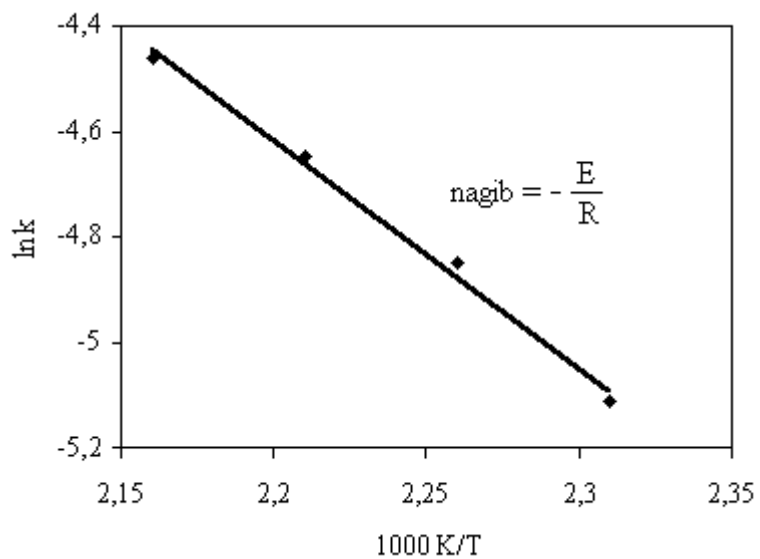
$$n(C_6H_{10}O_4)_0 = 0,5 \text{ mol} = 500 \text{ mmol}$$

$$n(COOH)_0 = \frac{500 \cdot 2}{141,53} = 7,065 \text{ mmol/g smjese}$$

$$P = \frac{[COOH]_0 - [COOH]}{[COOH]_0} = \frac{7,065 - 2,518}{7,065} = 0,6436 = 64,36\%$$



Slika 3.2. Grafičko određivanje konstante brzine reakcije.



Slika 3.3 Grafičko određivanje aktivacijske energije.



## 4. SINTEZA NYLONA 6-10 (poli(heksametilensebacamida)) POLIMERIZACIJOM NA GRANICI FAZA

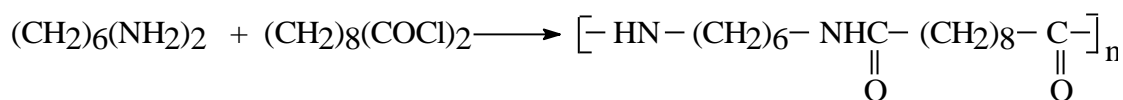
### 4.1. UVOD

Polimerizacija na granici faza za dobivanje poliamida predstavlja reakciju diklorida dikarbonske kiseline i diamina, otopljenih u dvije nemješljive kapljevine, na graničnoj površini tih kapljevine kao reakcijskoj zoni. Metoda je korisna u slučajevima kada su reaktanti osjetljivi na povišene temperature i kada se ishodni polimer razgrađuje ispod tališta (kao pri polimerizaciji u talini). Najvažnije varijable pri polimerizaciji na granici faza su priroda organskog otapala i koncentracija reaktanata.

Organsko otapalo kontrolira udio i difuziju reaktanata između dvije nemješljive faze, brzinu reakcije, topljivost i sposobnost bubrenja rastućeg polimera. Otapalo treba biti takvog sastava da spriječi taloženje polimera prije nego se postigne visoka molekularna masa. Dobiveni polimer ne smije se otapati u ovom otapalu. Najpogodnija otapala su klorirani ili aromatski ugljikovodici. Reaktanti trebaju biti čisti, ali nije potrebna njihova destilacija prije sinteze. Polimer veće molekularne mase dobije se dodavanjem diamina u malom suvišku (5-10 %). Prednost polimerizacije na granici faza je u činjenici da je to niskotemperaturni proces koji ne zahtijeva složenu aparaturu. Također, omogućena je sinteza poliamida koji su nestabilni pri polimerizaciji u talini. Mogu se dobiti statistički ili blok polimeri, što ovisi o reaktivnosti reaktanata i njihovom miješanju (postupno dodavanje ili odjednom).

U ovom eksperimentu višak diamina ima ulogu proton akceptora (akceptor kiseline).

Reakcija između heksametilendiamina i sebacoil diklorida može se prikazati:



## 4.2. EKSPERIMENTALNI RAD

### REAKTANTI:

1. sebacoil diklorid
2. heksametilendiamin
3. tetrakloretilen
4. etanol (50%-tni) ili aceton

### PRIBOR:

1. visoka čaša
2. menzura
3. pinceta ili stakleni štapić
4. analitička vaga

### Postupak rada:

1. U visokoj čaši otopiti 3,0 mL (0,014 mol) sebacoli diklorida u 100 mL bezvodnog tetrakloretilena.
2. Otopiti 4,4 g (0,038 mol) heksametilendiamina u 50 mL vode i oprezno prelići preko otopine sebacoil diklorida.
3. Na dodirnoj površini ovih dviju otopina počinje se stvarati poliamidni film koji se uhvati pincetom ili staklenim štapićem, te polako i kontinuirano izvlači iz čaše. Proces je gotov kad se jedan od reaktanata potroši.
4. Vlakanasti polimer se ispere 50 %-tnom otopinom alkohola ili acetona, suši i važe (dobije se 3,16-3,56 g poliamida; iskorištenje 80-90 %).
5. Odredi se viskoznost 0,5 % otopine poliamida u m-krezolu pri 25 °C ( $\eta_{inh} = 0,4-1,8$ ) i talište (215 °C). Poliamidi se otapaju u mravljoj kiselini.

## 5. SINTEZA MODIFICIRANE ALKIDNE SMOLE

### 5.1. UVOD

Alkidne smole su makromolekulni spojevi kondenzacijskog karaktera, dobiveni poliesterifikacijom diola ili poliola s dikarbonskim ili polikarbonskim kiselinama, odnosno njihovim derivatima. Idealni tip smole je polimer dugog lanca, koji sadrži na dugim pravilnim intervalima poprečne lance, koji će pod određenim uvjetima formirati trodimenzijsku mrežu. Stoga se proizvode tzv. modificirane alkidne smole. Naime, ako barem jedan od reaktanata sadrži u molekuli više od dvije funkcionalne skupine postoji mogućnost nastajanja beskrajno umrežene strukture, odnosno gela. Ovo se sprječava dodatkom određene količine monofunkcionalnog modifikatora u reakcijsku smjesu a koji reagira, odnosno blokira sekundarnu alkoholnu grupu polialkohola i tako mu smanjuje funkcionalnost. Također, prisustvo modifikatora omogućava naknadno sušenje smole, odnosno stvaranje trodimenzijskog sustava procesom intermolekulske oksidacije izoliranih dvostrukih veza (modifikator) djelovanjem kisika ili polimerizacijom konjugiranih dvostrukih veza (modifikator) djelovanjem topline.

Kao modifikatori najčešće se upotrebljavaju masne kiseline, odnosno njihovi esteri u formi sušivog, polusušivog ili nesušivog ulja. Obzirom na količinu modifikatora prema 100 dijelova potpuno esterificirane smole razlikuju se smole modificirane velikom količinom ulja ("long oil lenght", oko 80 % ulja), srednjom količinom ulja ("medium oil lenght", oko 60 % ulja), te malom količinom ulja ("short oil lenght", oko 40 % ulja).

Modificirane alkidne smole najčešće se upotrebljavaju kao 70 %-tne otopine u alifatskom (*white spirit*) ili aromatskom otapalu (ksilol). Smole modificirane sušivim uljima upotrebljavaju se kao vezivo u premazima koji su sušivi na zraku ili pod utjecajem topline (zagrijavanjem). Ove smole imaju sposobnost stvaranja filmova izvanredne postojanosti i savitljivosti. Nesušive alkidne smole koriste se najviše kao omekšavala nitroceluloznih i klorkaučukovih proizvoda. Smole topljive u alkoholu upotrebljavaju se za izradu nitroceluloznih lakova, kao i lakova na bazi poliuretanskih smola.

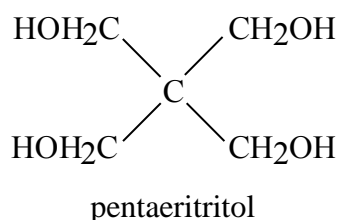


Sinteza alkidne smole modificirane masnom kiselinom sastoji se isključivo od kondenzacije, no preporuča se postupan dodatak masne kiseline u cilju dobivanja više linearne strukture i što veće molekule.

### 5.3. ČIMBENICI KOJI UTJEČU NA PROCES SINTEZE ALKIDNE SMOLE

#### 5.3.1. Utjecaj sirovine

Od polialkohola najčešće se upotrebljavaju glicerol (1,2,3-propantriol), pentaeritritol ili njihova smjesa. Zbog većeg broja funkcionalnih skupina u pentaeritritolu, veća je vjerojatnost nastajanja gela. Geliranje nastaje kada je količina ulja (modifikatora) manja od 60 %. Kod rada s glicerolom količina ulja može biti i 40 %.



Brzina reakcije, kao i kvaliteta i svojstva konačnog produkta (boja, brzina sušenja filma na zraku), ovise o vrsti trigliceridnog ulja ili masne kiseline. Tako npr. porastom jednog broja ulja povećava se brzina i količina nastajanja monoglicerida, dok povećani početni kiselinski broj djeluje suprotno. Polazeći od velike količine modifikatora prema srednjoj, povećava se brzina alkoholize, a skraćuje vrijeme sušenja. Od dikarbonskih kiselina najčešće se upotrebljavaju ftalni anhidrid, te maleinska, izoftalna i sebacinska kiselina.

#### 5.3.2. Temperatura reakcije

Izbor reakcijske temperature predstavlja kompromis između temperature koja je dovoljno visoka za dovršenje reakcije u prikladnom periodu, ali ne tako visoka da uzrokuje razgradnju materijala, obojenost i veći gubitak hlapljivih tvari. Izbor temperature također ovisi o vrsti reaktanata. Općenito uzevši, alkoholiza se vrši pri temperaturama 190-240 °C (u prisutnosti katalizatora), a kondenzacija pri nešto višoj temperaturi, otprilike 210-260 °C.

### 5.3.3. Izbor katalizatora

Prisutnost pogodnog katalizatora snižava reakcijsku temperaturu i ubrzava reakciju alkoholize za 10-20 puta. Uobičajeni katalizatori su Ca-naftenat, PbO i LiOH dodani u koncentraciji 0,05-0,10 % u odnosu na masu vegetabilnog ulja (modifikatora). Količina katalizatora mora biti što je moguće manja, jer uzrokuje jači intenzitet obojenosti smole i smanjuje otpornost prema alkalijama. Izbor katalizatora ovisi o vrsti modificirajućeg ulja.

Aktivnost katalizatora alkoholize produžava se i na reakciju kondenzacije.

### 5.3.4. Provođenje inertnog plina

Raspršivanje inertnog plina, najčešće dušika, kroz reakcijsku smjesu vrši se u cilju miješanja, uklanjanja reakcijske vode (ravnoteža reakcije pomiče se udesno), te za uklanjanje zraka (oksidacijom se pojačava obojenost produkta) i malih količina hlapljivih masnih kiselina i produkata njihove razgradnje.

Tijekom alkoholize dovoljna je brzina strujanja plina od 38 do 72 L/h po 1 L šaržirane smjese, a za vrijeme kondenzacije od 38 do 150 L/h po 1 L šaržirane smjese.

### 5.3.5. Prisutnost otapala

Dok se alkoholiza provodi bez otapala, kondenzacija se može provoditi i azeotropno s 5-10 % otapala na ukupni volumen šarže. Preporuča se upotreba otapala vrelišta od 23 do 38 °C nižim od temperature kondenzacije. Otapalo utječe na lakše uklanjanje reakcijske vode i otpadnih produkata, bolju kontrolu temperature reakcije i viskoznosti, otežava stvaranje gela, te otapa i vraća u proces ftalni anhidrid, eventualno zaostao u hladilu.

### 5.3.6. Računanje masenih udjela reaktanata

Računanje masenih udjela reaktanata vrši se na temelju definicije "oil lenght alkidne smole", tj. na temelju količine ulja na 100 dijelova potpuno esterificirane smole. Drugim riječima, 90 % "oil lenght" alkidne smole sadrži 90 dijelova ulja i 10 dijelova smole.

### Primjer 1.

Želi se sintetizirati 80 %-tnu alkidnu smolu na bazi pentaeritritola, linolne kiseline i ftalnog anhidrida. Ekvivalentne mase reaktanata su

pentaeritritol - 36 g  
linolna kiselina - 280 g  
ftalni anhidrid - 74 g

što znači da će 36 g alkohola reagirati s 280 g kiseline, čime će nastati 280 g ulja i 18 g vode. Ovih 298 g ulja sačinjava 80 % cjelokupnog sadržaja. Prema tome masa cjelokupne šarže iznositi će:

$$\frac{298}{80} 100 = 372,5 \text{ g}$$

a masa smole treba biti:  $372 - 298 = 74,5 \text{ g}$

Iz ekvivalentnih masa znamo da 36 g pentaeritritola reagira s 74 g ftalnog anhidrida dajući 101 g smole i 9 g vode (oslobađa se samo 1/2 mola vode, jer reagira anhidrid a ne kiselina). Stoga je potrebno

$$\frac{74,5}{101} 36 = 26,6 \text{ g pentaeritritola}$$

$$\frac{74,5}{101} 74 = 54,6 \text{ g ftalnog anhidrida}$$

za sintezu 74,5 g smole i 6,7 g vode. Međutim, najčešće se radi o suvišku alkohola, koji iznosi obično 10 %, a katkad i do 20 % (da bi se spriječilo geliranje). Kod vrlo točnih izračuna ovaj suvišak predstavlja dio smole, te prema tome treba povećati i sadržaj ulja (u eksperimentalnom radu ovo se može zanemariti).

Primjer 2.

Želi se sintetizirati 80 %-tnu alkidnu smolu na bazi pentaeritritola, sojinog ulja i ftalnog anhidrida. Pretpostavi se da šarža sadrži 100 g ulja, što predstavlja 80 % cjelokupnog sadržaja. Masa cjelokupne šarže iznosit će

$$\frac{100}{80} 100 = 125 \text{ g}$$

a masa smole biti će  $125 - 100 = 25 \text{ g}$

Prema ranije iznesenom potrebno je

$$\frac{25}{100} 36 = 8,8 \text{ g pentaeritritola}$$

$$\frac{25}{100} 74 = 18,4 \text{ g ftalnog anhidrida}$$

da se dobije 25 g smole i 2,2 g vode. I u ovom slučaju alkohol se koristi u 10-20 %-tnom suvišku.



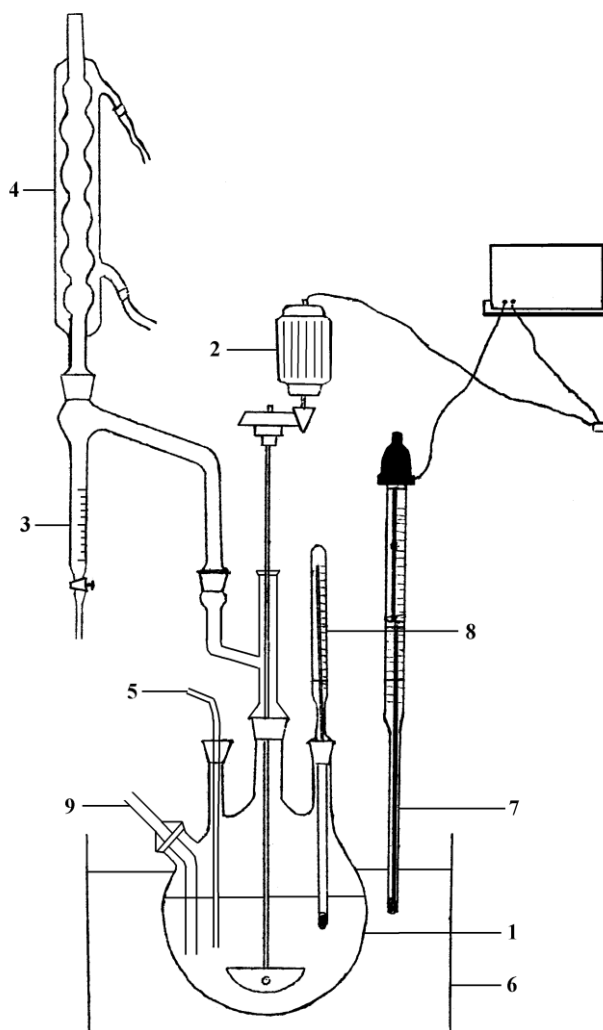
#### 5.4. EKSPERIMENTALNI RAD

##### REAKTANTI:

1. vegetabilno ulje
2. katalizator
3. pentaeritritol
4. ftalni anhidrid
5. ksilol

##### PRIBOR:

1. reaktor
2. miješalo
3. graduirani destilacijski trap
4. povratno hladilo
5. cijev za uvođenje inerta
6. uljna kupelj
7. kontaktni termometar
8. termometar
9. cijev za uzimanje uzorka



Slika 5.1. Aparatura za sintezu modificirane alkidne smole.

#### Postupak rada:

U reakcijsku tikvicu stavi se 200 g vegetabilnog ulja. Šaržiranje se vrši na hladno (da bi se spriječilo uvođenje kisika). Uključi se protjecanje dušika (cca 40 L/h) i započne grijanje reakcijske smjese na temperaturu alkoholize, te se istovremeno uključuje i miješanje. Kada se postigne temperatura alkoholize dodaje se katalizator i pentaeritritol u 10-20 %-tnom suvišku. Temperatura se održava konstantnom dok smjesa ne bude potpuno bistra. Kroz to vrijeme potrebno je u vremenskim intervalima od 5 minuta uzimati uzorke smjese u graduiranu epruvetu i kontrolirati topljivost alkoholizata u metanolu. Može se odrediti i količina nastalog monoglicerida. Alkoholiza je završena kada se postigne topljivost alkoholizata u metanolu u omjeru 1:2 ili kada se smjesa u tikvici potpuno izbistri.

Nakon završene alkoholize snizi se reakcijska temperatura preko transformatora i odstranjivanjem kalote na 100 °C. Zaustavi se protok dušika i otvori odušak na vrhu hladila. Zatim se kroz lijevak doda ftalni anhidrid, prethodno usitnjen u tarioniku. Neposredno nakon dodatka ftalnog anhidrida dolije se ksilol (10 % na ukupnu količinu, ali količina ksilola ne smije biti manja od 35 mL zbog održavanja refleksa). Tada se ponovno priključi protok dušika (oko 50 L/h), temperatura povisi na temperaturu kondenzacije i održava konstantnom do završetka kondenzacije. Tijekom ovog drugog stupnja sinteze oslobađa se reakcijska voda koja se hvata u separatoru. U vremenskim intervalima od 15 minuta potrebno je uzimati uzorak reakcijske smjese, otopiti ga u neutralnom ksilolu (lagano zagrijavati) i odrediti kiselinski broj. Reakcija je završena kada kiselinski broj padne na 10 mg KOH/g ili niže.

Kada se nastala smola malo ohladi, razrijedi se do 50 % s otapalom *white spirit* i nakon potpunog otapanja prelije u prihvatnu posudu.

#### 5.4.1. Određivanje kiselinskog broja

##### Reagensi:

1. 0,1 M alkoholna (etanolna) otopina KOH
2. 2 %-tna alkoholna (etanolna) otopina fenolftaleina
3. neutralizirani etanol (alkohol se neutralizira dodatkom nekoliko kapi fenolftaleina i titriranjem s 0,1 M alkoholnom otopinom KOH do slabo crvenkastog obojenja)

3-10 g (5 g) uzorka otopi se u Erlenmayerovoj tikvici od 200 mL u 40 mL neutraliziranog etanola. Otopina se titrira s 0,1 M alkoholnom otopinom KOH do slabo crvenkastog obojenja.

Kiselinski broj (KB) izračunava se prema izrazu:

$$\text{K. B.} = \frac{a \cdot 5,61 \cdot f}{O} \text{ mg KOH / g}$$

a = mL 0,1 M alkoholne KOH

f = faktor 0,1 M alkoholne KOH

O = odvaga uzorka u gramima

#### 5.4.2. Određivanje sadržaja monoglicerida

Reagensi:

Otopina perjordne kiseline:

Otopi se 5,4 g perjordne kiseline (p.a.) u 100 mL destilirane vode i doda 1900 mL ledene octene kiseline. Za vrijeme čuvanja ova otopina mora biti zaštićena od svjetla.

Prednost ovog reagensa za analizu monoglicerida određuje se sljedećim testom:

otopi se 0,5-0,6 g čistog glicerola u 50 mL destilirane vode i doda 50 mL otopine perjordne kiseline. Napravi se slijepo određivanje dodatkom 50 mL perjordne kiseline u 50 mL destilirane vode. Ostavi se uzorak i slijepa proba stajati 30 minuta, a zatim titrira prema niže opisanom postupku za određivanje monoglicerida. Kvocijent između mL utrošenih za titraciju uzorka i slijepa probe mora iznositi 0,75-0,76. Ako to nije, perjordna kiselina ne zadovoljava.

Kloroform:

Je li kloroform odgovara za ovu analizu ustanovi se titracijom dvije porcije po 50 mL otopine perjordne kiseline, od kojih jedna sadrži još 50 mL kloroforma, a druga 50 mL vode. Ove titracije se ne smiju razlikovati više od 0,5 mL.

### 5.4.3. Postupak određivanja $\alpha$ -monoglicerida

Uzorak u kojem će se odrediti sadržaj monoglicerida otopi se u kloroformu i otopinu prebaci u volumetrijsku tikvicu od 100 mL sa staklenim čepom. Nadopuni se kloroformom do 100 mL. Čitav sadržaj tikvice prenese se u Erlenmayerovu tikvicu od 500 mL sa staklenim čepom i doda se 100 mL destilirane vode. Ako se emulzija ne odvaja, umjesto destilirane vode doda se 100 mL 5 %-tne octene kiseline. Začepi se tikvica, snažno miješa 1 minutu i ostavi stajati dok se ne odvoje vodeni i kloroformni sloj. Za to je obično potrebno 1-3 sata.

Nakon odvajanja sloj kloroforma mora biti bistar ili u najgorem slučaju lagano zamućen. Pipetira se 50 mL otopine perjordne kiseline u tikvicu od 400 mL i doda 50 mL kloroformske otopine uzorka. Paralelno se napravi i slijepo određivanje, ali umjesto otopine uzorka doda se 50 mL čistog kloroforma. Sadržaj se miješa uz lagano okretanje.

Tikvica se pokrije satnim stakalcem i ostavi stajati 30 minuta. Kroz to vrijeme temperatura ne smije preći 35 °C. Doda se 20 mL 15 %-tne otopine KJ i okreće tikvicu da bi se sadržaj izmiješao. Ostavi se stajati najmanje 1 minutu, ali ne više od 5 minuta i izbjegava se jako svjetlo. Doda se 100 mL destilirane vode, a zatim se titrira s 0,05 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  uz miješanje otopine na magnetskoj miješalici. Titrira se do nestanka smeđe boje joda u vodenom sloju. Zatim se doda 2 mL 1 %-tne otopine škrob indikatora i nastavi titrirati do nestanka plave boje vodenog sloja. Za potpuno uklanjanje joda iz kloroformskog sloja potrebno je snažno miješanje.

Perjordna kiselina mora biti u suvišku, što je vrlo bitno. Ispravan višak reagensa određen je odabirom veličine uzorka prema navedenoj tablici:

monoglicerid / %	masa uzorka / g
100	0,30 ± 0,0002
75	0,40 ± 0,0002
50	0,60 ± 0,0003
40	0,70 ± 0,0005
30	1,00 ± 0,001
20	1,50 ± 0,001
10	3,00 ± 0,002
5	6,00 ± 0,004
3 ili manje	10,00 ± 0,01

i može biti potvrđen sljedećim kriterijem: razlika između mL utrošenih za titraciju slijepa probe i titraciju uzorka mora biti najmanje 0,8. Ako to nije, treba upotrijebiti manju odvagu uzorka. Ukoliko je razlika veća od 4 mL, treba uzeti veću odvagu ali ona ne smije nikada preći 10 g.

$$\% \alpha\text{-monoglicerida} = \frac{(B - S) \cdot M \cdot 17,927}{W}$$

B = mL tiosulfata utrošeni za titriranje slijepa probe

S = mL tiosulfata utrošeni za titriranje uzorka

M = molaritet  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

W = masa uzorka u alikvotnom dijelu

17,927 = molarna masa monostearina / 20

#### 5.4.4. Postupak određivanja sadržaja ukupnih monoglicerida

Prenese se oko 90 mL kloroforma u Erlenmayerovu tikvicu sa staklenim čepom i doda 0,08 mL 56 %-tne perjodne kiseline. Sadržaj u tikvici se mućka oko 1 minutu i ostavi stajati 9 minuta. Pipetira se 50 mL otopine perjodne kiseline u tikvicu od 400 mL, doda 50 mL uzorka otopljenog u kloroformu i ostavi stajati 30 minuta. Odredi se ukupni sadržaj monoglicerida na analogan način kako je prethodno opisano za određivanje  $\alpha$ -monoglicerida počevši s dodatkom otopine KJ. Paralelno se radi slijepo određivanje. Treba se pridržavati istih mjera predostrožnosti vezano za temperaturu, kako je prethodno opisano.

$$\% \text{ ukupnih monoglicerida} = \frac{1,15 \cdot (B - S) \cdot M \cdot 17,927}{W}$$

$\% \beta$ -monoglicerida = % ukupnih monoglicerida - %  $\alpha$ -monoglicerida

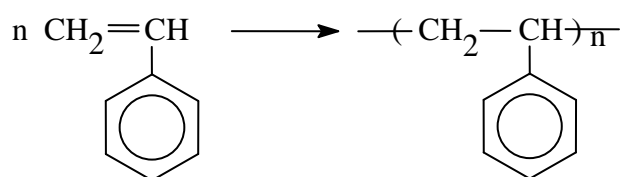
## 5.5. LITERATURA

1. Welcher: Standard Methods of Chemical Analysis, D. Van Nostrand Company, New York, 1963., Volume II. B. , str. 1467.

## 6. SUSPENZIJSKA POLIMERIZACIJA STIRENA

### 6.1. UVOD

Suspenzijska polimerizacija stirena jedan je od uobičajenih industrijskih postupaka dobivanja polistirena. Monomer se snažnim miješanjem suspendira u inertnoj kapljivini, u ovom slučaju, u vodi. Uz dodatak sredstava za stabilnost suspenzije monomer se održava suspendiran u obliku malih kapljica promjera 0,01-0,5 cm. Polimerizacija stirena prikazuje se jednadžbom:



i odvija se upravo unutar kapljica monomera. Mehaničkim miješanjem monomer se održava u suspenziji tijekom procesa polimerizacije. Kao inicijatori polimerizacije najčešće se koriste peroksidi topljivi u kapljicama monomera. Toplinskim razlaganjem inicijatora nastaju slobodni radikali koji "aktiviraju" monomer i dalje se proces polimerizacije odvija mehanizmom slobodnih radikala. Postupkom suspenzijske polimerizacije dobiva se polimer u obliku dispergiranih zrnaca. Da bi polimerizacija bila uspješna potrebne su, prije svega, čiste kemikalije i malo eksperimentalne vještine. Nastajanje polimera velike molekulske mase najbolji je test čistoće kemikalija.

Stiren monomer, koji bi mogao tijekom skladištenja polimerizirati (uz toplinu kao inicijator), "zaštićen" je od moguće polimerizacije dodatkom inhibitora. Stoga je prije početka rada nužno iz stirena ukloniti inhibitor. To se vrši jednostavnim ispiranjem stirena u lijevku za odjeljivanje: najprije dva puta 5 %-tnom vodenom otopinom NaOH i nakon toga tri puta destiliranom vodom. Svako ispiranje provodi se uz intenzivno mućkanje stirena sa sredstvom za ispiranje nekoliko minuta, a onda se nakon mirovanja i razdvajanja slojeva vode i stirena ispusti sloj vode. Isprani stiren osuši se s CaCl<sub>2</sub> i filtrira kroz filter papir (crna vrpca) ili se pak destilira.

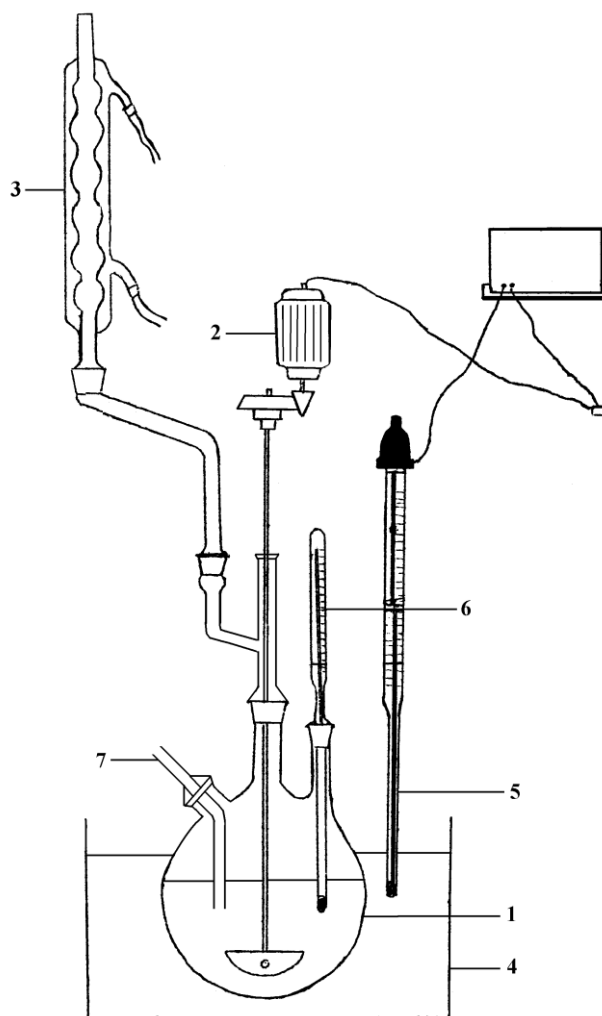
## 6.2. EKSPERIMENTALNI RAD

### REAKTANTI:

1. destilirana voda
2. trikalcij-fosfat (TKF)
3. Naconol (5 %-tna vodena otopina)
4. stiren
5. benzoil peroksid

### PRIBOR:

1. reaktor
2. miješalo
3. povratno hladilo
4. uljna kupelj
5. kontaktni termometar
6. termometar
7. cijev za uzimanje uzorka



Slika 6.1. Shema aparature za polimerizaciju stirena.

### Postupak rada:

<u>Reaktanti:</u>	masa / g
destilirana voda (ph = 6,0)	750,00
trikalcijfosfat (TKF)	3,52
Nacconol* (5 %-tna vodena otopina)	4,10
stiren monomer	136,10
benzoil peroksid (75 %-tni)	1,82

Polimerizacija se provodi pri  $90 \pm 1$  °C (uljna kupelj). Reaktanti se uvode u već zagrijani reaktor (40-50 °C). Destiliranu ili demineraliziranu vodu potrebno je prethodno kuhati oko 20 minuta i dodaje se prva u reaktor. Uz miješanje se dodaje trikalcijfosfat, Nacconol i stiren monomer. Benzoil-peroksid (inicijator), otopljen u malo monomera, dodaje se u reaktor kada se dostigne temperatura polimerizacije (90 °C). Vrijeme dodavanja inicijatora označava se kao početak reakcije polimerizacije. Smjesu je potrebno neprestano snažno miješati (oko 400 okr/min). Zaustavi li se miješanje prije nego zrnca postignu određenu krutu konzistenciju dolazi do njihovog sljepljivanja ili aglomeracije. Veličina zrnaca ovisi o koncentraciji i vrsti sredstava za stabilizaciju suspenzije, te o brzini miješanja i obliku miješalice.

### Test za provjeru stabilnosti

Tijekom polimerizacije potrebno je kontrolirati stabilnost suspenzije što se očituje u pravilnom obliku zrnaca. U određenim vremenskim razmacima (npr. 30 min) uzme se iz tikvice prikladnom kapaljkom ili pipetom 0,5 mL suspenzije, ulije u Petrijevu zdjelicu koja sadrži 10 mL destilirane vode, te se provjeri oblik zrnaca.

Nakon završene polimerizacije (približno 3,5-4 sata) dispergirana zrna polimera profiltriraju se kroz Büchnerov lijevak i isperu destiliranom vodom. Polimer se zatim suši u sušioniku pri 80 °C. Dobiveni polistiren je linearni polimer, ataktičan i prema tome amorfan sa staklištem  $T_g = 90-100$  °C. Odrediti staklište polistirena metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC).



### 6.2.1. Određivanje konverzije monomera u polimer

Dobiveni polimer sadrži određeni postotak neproreagiranog monomera. Da bi se odredila konverzija stirena u polistiren, otopi se 0,5 g osušenih zrnaca polimera u oko 10 mL benzena. Čisti polimer istaloži se dodatkom otopine u 100 mL metanola. Talog se profiltrira, ispere metanolom i osuši do konstantne mase pri 80 °C. Tako dobiveni polimer (oslobođen od neproreagiranog monomera) izvaži se ( $m$ ) i odredi konverzija procesa polimerizacije ( $\eta$ ):

$$\eta = \frac{m}{0,5} \cdot 100$$

## 7. EMULZIJSKA POLIMERIZACIJA VINIL-ACETATA

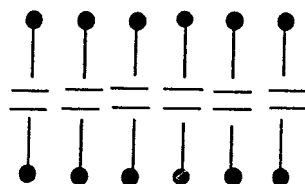
### 7.1. UVOD

Poli(vinil-acetat) (PVAC) se dobiva polimerizacijom vinil-acetata uglavnom postupkom u emulziji (>90 %), a manjim djelom u masi, otopini ili suspenziji. Najviše se upotrebljava izravno u obliku emulzije, s masenim udjelom polimerne tvari do 50 %, prije svega kao ljepilo za drvene izrađevine i papir, a zatim kao osnova kvalitetnih građevinarskih bojila. Niskog je staklišta ( $T_g = 28 \text{ }^\circ\text{C}$ ), pa se pri nižim temperaturama ponaša kao plastomer, a pri višim temperaturama kao elastomer. PVAC je toplinski relativno nestabilan polimer jer se pri temperaturama višim od  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  naglo razgrađuje uz nastajanje octene kiseline. PVAC se otapa u alkoholima, esterima i aromatskim otapalima.

Brzina reakcije emulzijske polimerizacije vinil-acetata relativno je velika, veća od brzine polimerizacije stirena ili metil-metakrilata, pa se provodi ili postupnim dodavanjem monomera i dijela inicijatora ili pri temperaturama vrelišta monomera, pri  $73 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pri kraju procesa temperatura se povisi do  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  i tako postigne potpuna konverzija uz neznatne količine ostatnog monomera.

Emulzija u vodi netopljivog monomera može se pripremiti upotrebom različitih površinski aktivnih komponenata (tenzida) koje imaju izraženo emulgatorsko svojstvo. Takvi emulgatori mogu imati anionski ili neionski karakter. Za stvaranje emulzije vinilnog monomera u vodi potrebno je osim toga odgovarajuće miješanje vodene i "uljne" faze. Nastala emulzija sastoji se od tri faze:

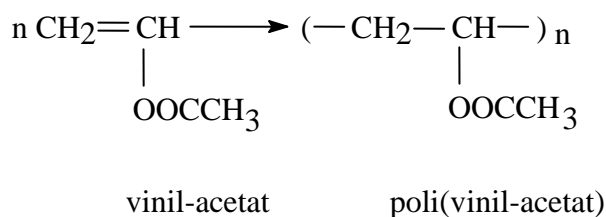
1. *vodena faza*, tj. voda u kojoj se nalaze otopljene vrlo male količine monomera i emulgatora. Monomer i emulgator otopljeni su u molekulnom obliku, tj. njihove molekule nisu udružene u agregat.
2. *emulgirane kapljice monomera* mogu se shvatiti kao "uljna" faza, ponekad se u ovom sustavu nazivaju mikrokapljicama. Imaju promjer od 1 do 10 nm, pa ih se ne može zapaziti prostim okom nego samo mikroskopom.
3. *micele* su agregati sastavljeni od 50 do 100 molekula emulgatora. Micele su zasićene tj. nabubrene molekulama monomera i veličina im se kreće od 5 do 10 nm, (slika 7.1.).



Slika 7.1. Micela emulgatora s uklopljenim molekulama monomera

Osobito je važno da je topljivost monomera u vodenoj fazi manja od  $0,004 \text{ moldm}^{-3}$ . Ako taj uvjet nije ispunjen reakcijska smjesa ne predstavlja tipični sustav emulzijske polimerizacije. Spomenuti uvjet primjerice ispunjava stiren. Budući da vinil-acetat ne ispunjava taj uvjet netopljivosti uz njegovu emulzijsku polimerizaciju odvija se, u većoj ili manjoj mjeri suspenzijska polimerizacija. Polimerizacija monomera započinje dodatkom u vodi topljivih inicijatora.

Polimerizacija vinil-acetata prikazuje se reakcijom:



Za provedbu polimerizacije vinil-acetata potreban je monomer, demineralizirana voda, vodena otopina zaštitnog koloida, inicijator i odgovarajući pufer. O vrsti i količini reaktanata i načinu provođenja polimerizacije ovise svojstva dobivenog poli(vinil-acetata), koji uglavnom može biti :

- fino dispergirani tip veličine čestica od 0,1 do 0,2  $\mu\text{m}$
- grubo dispergirani tip veličine čestica od 0,5 do 3,0  $\mu\text{m}$

Za dobivanje fino dispergiranog tipa polimera emulzija sadrži anionski i neionski emulgator, a zaštitni koloid nije prisutan. Za dobivanje grubo dispergiranog tipa polimera potreban je i zaštitni koloid.

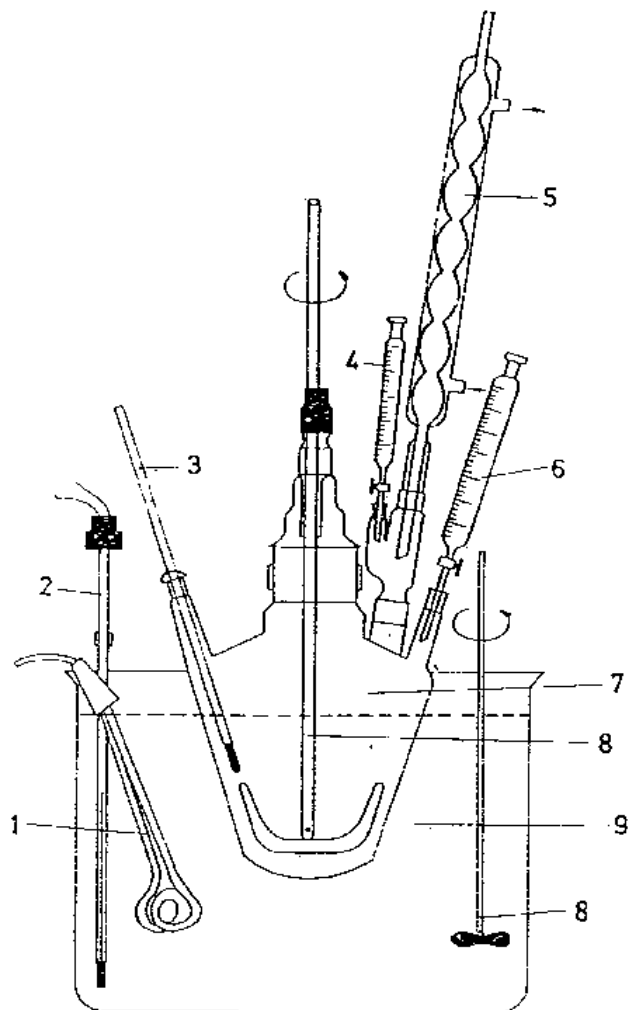
## 7.2. EKSPERIMENTALNI RAD

### REAKTANTI:

1. vinil-acetat
2. poli(vinil-alkohol)
3. inicijator ( $\text{H}_2\text{O}_2$  i/ili Na-persulfat)
4. voda destilirana
5. pufer, ( $\text{NaHCO}_3$ )

### PRIBOR:

1. grijač
2. kontaktni termometar
3. termometar
4. lijevak za dokapavanje monomera
5. povratno hladilo
6. lijevak za dokapavanje inicijatora
7. reakcijska posuda
8. miješalica
9. vodena kupelj



Slika 7.2. Shema aparature za polimerizaciju vinil-acetata.

### Postupak rada:

Ovim postupkom dobiva se disperzija poli(vinil-acetata), koja se upotrebljava za pripravu ljepila.

<b>Sastav reakcijske smjese</b>	<b>% mas.</b>
vinil-acetat	88,0
poli(vinil-alkohol)	12,0
inicijator (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> i/ili Na-persulfat)	0,8
voda destilirana	99,0
pufer, (NaHCO <sub>3</sub> )	0,2

### 1. faza – Priprava podloge

U reakcijsku posudu opremljenu miješalom i povratnim hladilom i uronjenu u vodenu kupelj ulije se otopina poli(vinil-alkohola), (12 g PVA/80 g vode). Zatim se doda 25 % od ukupne količine monomera, te se reakcijska smjesa zagrije do 40 °C, kroz 20 minuta. Pri temperaturi od 40 °C doda se vodena otopina inicijatora natrij-persulfata i zagrijava do 60 °C. Količina natrij-persulfata otopljena u 12 mL destilirane vode ovisi o zadanom omjeru inicijatora. Kad se postigne 60 °C obustavi se grijanje i doda inicijator H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Količina dodanog H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ovisi o zadanom omjeru inicijatora. Pritom se temperatura reakcijske smjese povisi za 5-7 °C, te se reakcijska smjesa miješa 1 sat pri 66-68 °C. Prvobitno bistra otopina postaje tijekom ove faze mutna, što je znak da su nastale male čestice lateksa.

### 2.faza – Dokapavanje monomera

Preostala količina monomera postupno se dokapava u reakcijsku posudu tijekom 2-3 sata, pri temperaturi 66-68 °C. Refluks je neznatan. Dokapavanjem monomera reakcijska smjesa postaje mliječno bijele boje.

### 3. faza – Završetak reakcije

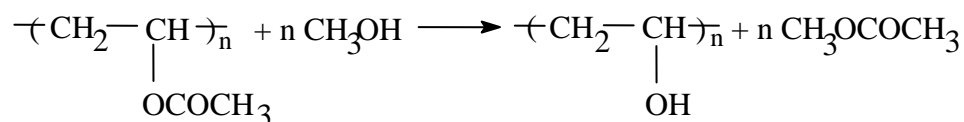
Nakon što se dokapao sav monomer temperatura reakcijske smjese povisi se na 85 °C i grije 1 sat sa svrhom uklanjanja neproreagiranog monomera. Zatim se doda pufer, otopina natrijeva bikarbonata (0,2 g / 7 g vode), te se reakcijska smjesa, uz neprestano miješanje, ohladi na 25 °C. Dobiveni lateks sadrži manje od 1 % nekonvertiranog monomera. Polimer se precipitira iz lateksa dodatkom trostrukog volumena (~300

mL) zasićene otopine natrijeva klorida (topljivost NaCl je 35,7 g/100 g vode pri 0 °C, te 39,12 g/100 g vode pri 100 °C) uz miješanje. Istaloženi PVAC filtrira se na Büchnerovom lijeku a zatim suši u vakuumu pri 50°C. Staklište,  $T_g$ (PVAC) je 28-31 °C. Osušenom PVAC-u odrediti staklište diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) ili snimiti termogravimetrijsku krivulju i usporediti je s literaturnim podacima.

## 8. PRIPRAVA POLI(VINIL-ALKOHOLA) ALKOHOLIZOM POLI(VINIL-ACETATA)

### 8.1. UVOD

Monomer vinil-alkohol postoji jedino u tautomernom obliku kao acetaldehid pa se priprava poli(vinil-alkohola) (PVAL) provodi hidrolizom, tj. alkoholizom poli(vinil-estera) kao što je poli(vinil-acetat) (PVAC). Iako se ova reakcija može voditi u kiselom mediju, lužnati mediji je bolji u prisustvu alkohola (alkoholiza). Navedena reakcija može se prikazati na sljedeći način:



Nusprodukt ove reakcije je metil-acetat. Tijekom industrijske pripreve PVAL nastali metil-acetat izolira se destilacijom kao azeotropna smjesa metanola i metil-acetata.

Alkoholiza PVA katalizirana lužinom izuzetno je brza kemijska reakcija i spada u skupinu autokatalitičkih reakcija. Pri normalnim uvjetima rada doseg reakcije je oko 90 %. Za postizanje 100 %-tne konverzije potrebni su posebni uvjeti rada. Djelomičnu alkoholizu je teško postići zbog velike brzine reakcije. Brzina reakcije i/ili stupanj hidrolize nezavise o molekularnoj masi PVAC. Veći dio komercijalno dostupnog PVAL je djelomično umrežen. Do umreživanja može doći zbog prisutnih metilenskih skupina vinilne jedinice i metilnih skupina acetatnog dijela zaostalog nakon alkoholize. Komercijalni PVAL dostupan je u nekoliko stupnjeva alkoholize kao i nekoliko molekularnih masa. Najveći interes privukao je PVAL stupnja alkoholize 81 %. Ovaj materijal ima najveću topljivost u vodi od ostalih komercijalnih materijala, ali neovisno o tome njegovo otapanje u vodi predstavlja veliki problem. Kako bi se izbjeglo stvaranje grumena PVAL-a najbolje je sporo posipati PVAL po vodu uz intenzivno miješanje. Koncentracija vodene otopine PVAL od 4 % predstavlja standard kod određivanja viskoznosti vodene otopine PVAL. PVAL najčešće se upotrebljava za izradu filmova, premaza, vlakana i kao modifikator viskoznosti različitih vodenih sustava (npr. kozmetički preparati). Filmovi na bazi PVAL i soli

dikromata mogu se umrežiti izlaganjem ultraljubičastom zračenju. Ovo svojstvo je pronašlo primjenu kod graviranja fotografija i sličnim poljima.

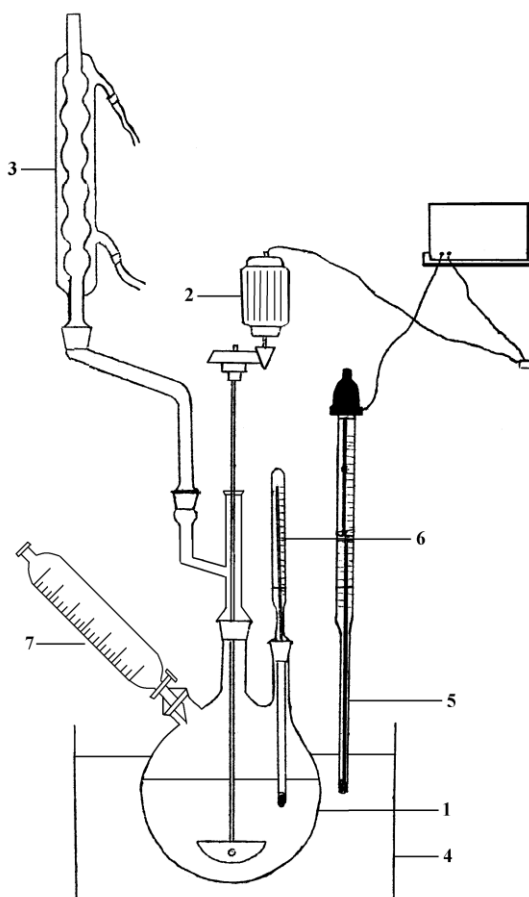
## 8.2. EKSPERIMENTALNI RAD

### REAKTANTI:

1. poli(vinil-acetat) ( $\overline{M}_w = 100\ 000$ )
2. bezvodni metanol
3. bezvodni kalij hidroksid
4. deionizirana voda

### PRIBOR:

1. reaktor (1L)
2. miješalo
3. povratno hladilo
4. uljna kupelj
5. kontaktni termometar
6. termometar
7. lijevak za dokapavanje (125 mL)



Slika 8.1. Shema aparature za pripremu poli(vinil-alkohola)



### Postupak rada:

1. U tarioniku se oprezno i brzo samelje 0,5 g bezvodnog kalij hidroksida u fini prah, te se prebaci u Erlenmeyerovu tikvicu od 250 mL i u nju ulije 100 mL metanola. Začepi se Erlenmeyerova tikvica i promućka kako bi se otopio kalij hidroksid, te se ostavi sa strane za daljnji rad.
2. U trogrlu tikvicu od 250 mL opremljenu s miješalom, povratnim hladilom i lijevkom za dokapavanje doda se 10 g poli(vinil-acetata) i 100 mL bezvodnog metanola. Pusti se voda u povratno hladilo, uključi se miješalo (intenzivno miješanje) te započne zagrijavanje uz refluks otapala dok se polimer ne otopi. Zatim se grijanje postepeno smanjuje dok se ne postigne umjerena brzina refluksiranja te se doda 20 mL otopine kalij hidroksida u metanolu preko lijevka za dokapavanje (kap po kap). Brzina reakcije može se mijenjati, ako je potrebno, dodavanjem većeg volumena metanola ili snižavanjem temperature kupelji na način da se temperatura reakcijske smjese održava ispod 60 °C.
3. Nakon što se reakcija usporila nastaviti zagrijavanje uz refluks još 2h (napomena 1).
4. Ohladiti trogrlu tikvicu te ukloniti mast za podmazivanje sa svih podmazanih spojeva tikvice. Filtracijom pomoću Büchnerovog lijevka izdvojiti poli(vinil-alkohol) iz reakcijske smjese. Poli(vinil-alkohol) ispirati s metanolom sve dok filtrat metanola razrijeđen s deioniziranom vodom ne pokaže pH < 7,5 (dok se ne ukloni sva lužina).
5. Nakon filtracije poli(vinil-alkohol) osušiti na zraku a zatim u vakuum sušioniku do konstantne mase te osušenom PVAL-u odrediti staklište i talište diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) i usporediti ga s literaturnim podacima ( $T_g$  (PVAL) = 85 °C i  $T_m$  (PVAL) = 220-240 °C).

**Napomena 1.** PVAL nije topljiv u metanolu pa pri njegovom nastanku dolazi do trenutne precipitacije. Ponekad se tijekom priprave stvara gel umjesto praha. Nakon hlađenja takav gel može se usitniti u mikseru uz dodatak metanola i upotrijebiti ga za daljnji rad.

### 8.3. LITERATURA

1. S. S. Sandler, W. Karo, J.-A. Bonesteel, E. M. Pearce, Polymer synthesis and characterization: A laboratory manual, Academic Press, San Diego, 1998., str. 77-80.

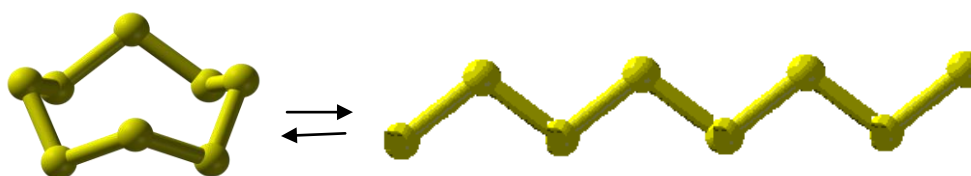
## 9. POLIMERIZACIJA UZ OTVARANJE PRSTENA: SINTEZA ANORGANSKOG POLIMERA - PLASTIČNI SUMPOR

### 9.1. UVOD

Mnogi anorganski elementi tvore dugolančane molekule i pokazuju svojstva slična organskim polimerima. Jedan od njih je sumpor; kemijski element koji se najčešće pojavljuje kao žuti, kristalni prah. Pri sobnoj temperaturi sumpor je stabilan i nalazi se u obliku rompskih kristala. Molekula se sastoji od 8 atoma povezanih u prstenastu strukturu  $S_8$ . Zagrijavanjem pri temperaturi oko  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$  rompski kristali prelaze u monoklinski kristalni oblik koji se također sastoji od molekula  $S_8$ .

Razlika između rompskog i monoklinskog sumpora je u načinu slaganja molekula  $S_8$  u jediničnim ćelijama. Hlađenjem monoklinskog sumpora ispod temperature pretvorbe nastaje opet kristalni oblik rompskog sumpora. Zagrijavanjem iznad  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$  dolazi do procesa taljenja sumpora. Talište sumpora ovisi o brzini zagrijavanja. Brzim zagrijavanjem rompski sumpor se tali pri  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , dok polaganim dovođenjem topline nastaju veće količine monoklinskog sumpora koji se tali pri  $119\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Neposredno iznad tališta sumpor je žuta kapljevina viskoznosti manje od vode. Pri temperaturi oko  $159\text{ }^{\circ}\text{C}$  taljevina postaje narančasta, tamnocrvena, te smeđa (obojenost ovisi o količini prisutnih nečistoća u sumporu), a viskoznost se pri tome povećava. Porast viskoznosti rezultat je otvaranja osmeročlanog prstena te nastajanja dugolančanih makromolekula polimerizacijom po tipu slobodnih radikala (slika 9.1.).



Slika 9.1. Prikaz otvaranja osmeročlanog sumporovog prstena.

Taljevina sumpora je vrlo složen sustav koji nije dovoljno ispitan, ali se pretpostavlja da polimerizacijom nastaju molekule koje broje do  $10^6$  atoma sumpora. Visoko polimerna forma može se zamrznuti naglim izlivanjem taljevine u hladnu vodu, pri čemu nastaje pothlađeno stanje. Polimerni sumpor je elastična, gumasta masa koja se

može izvlačiti u dugačke niti. Ova svojstva polimerni sumpor zadržava kratko vrijeme. Zbog specifičnih termodinamičkih uvjeta u kojima je nastao polimerni sumpor je nestabilan i spontano prelazi u rompski oblik koji je jedini stabilni oblik pri normalnim uvjetima.

Ako se viskozna taljevina polimernog sumpora zagrijava i dalje, iznad 175 °C, viskoznost taljevine ponovno se smanjuje kao posljedica depolimerizacije, odnosno pretvorbe lančanih struktura u prstenaste molekule S<sub>8</sub>. Ova toplinska zbivanja ilustriraju karakteristična svojstva mnogih anorganskih polimera (prstenasta struktura se može transformirati u makromolekulni lanac, ali porastom temperature proces teži reverzibilnosti).

## 9.2. EKSPERIMENTALNI RAD

### REAKTANTI:

1. elementarni sumpor (oko 50 g)

### PRIBOR:

1. epruveta

2. plamenik

3. staklena čaša (200 mL)

4. hvataljka

5. voda

### Postupak rada:

Epruveta se napuni sumporom do polovice volumena, te se prinese plamenu pomoću hvataljke i zagrijava uz lagano potresanje. Sumpor se tali prelazeći u žutu kapljevinu. Tijekom zagrijavanja stvaraju se sumporne pare koje dijelom sublimiraju po stijenkama epruvete u obliku bijelih iglica. Može doći do gorenja plavim plamenom dijela sumpora koji se pri nasipanju u epruvetu zadržao pri vrhu i došao u dodir s plamenom.

Daljnijim zagrijavanjem boja se mijenja iz žute preko tamno crvene u smeđu, a viskoznost taljevine raste. Ukoliko se u tom trenutku epruveta okrene otvorom prema dole, neće doći do tečenja taljevine. Epruveta se još malo grije da se viskoznost taljevine malo smanji kako bi se sadržaj mogao izliti u čašu s hladnom vodom. Na dnu čaše skupiti će se tamnosmeđe kuglice polimernog sumpora. Ukoliko se polimerni sumpor ostavi nekoliko dana stajati, njegova elastična svojstva će iščeznuti i nastati će krta masa sastavljena uglavnom od rompskih kristala.

### 9.3. ZADATAK

Snimiti elementarni i polimerni sumpor diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC). Odrediti talište rompskog i monoklinskog sumpora, toplinu taljenja elementarnog sumpora, odnosno polimernog sumpora.

Karakteristična temperatura za kristalne materijala na DSC krivulji je talište ( $T_m$ ), a za amorfne staklište ( $T_g$ ). Ako amorfni materijal sadrži manji ili veći udjel uređenih područja, onda će pri zagrijavanju pokazati oba prijelaza, staklište i talište.

### 9.4. LITERATURA

1. I. Filipović, S. Lipanović: Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1991., 710
2. M. Andreis: Polimeri, 4 (2) (1983) 91
3. H. R. Allcock, F. W. Lampe: Contemporary Polymer Chemistry, Prentice-Hall, Ney Jersey, 1981, str. 133 - 140