

## Ćwiczenie 10

**Synteza kopolimeru  
winylowego –  
oznaczanie składu  
ilościowego  
kopolimeru i  
wyznaczanie  
współczynników  
reaktywności  
monomerów**

**Opracował: dr hab. inż. Andrzej Kaim**

## **Nazwa ćwiczenia**

Wolnorodnikowa kopolimeryzacja styrenu z akrylonitrylem

## **Cel ćwiczenia**

Celem ćwiczenia jest synteza serii kopolimerów styrenu z akrylonitrylem wg mechanizmu kopolimeryzacji wolnorodnikowej w rozpuszczalniku. Następnie, po oznaczeniu składu ilościowego otrzymanych próbek, należy wyznaczyć krzywą kopolimeryzacji badanego układu monomerów.

## **Wstęp**

### **Nowe materiały polimerowe**

Od czasu otrzymania pierwszego polimeru syntetycznego minęło prawie 100 lat. Było to w roku 1907, kiedy to Leo Bakeland po raz pierwszy otrzymał doskonały materiał izolacyjny zwany od jego imienia bakelitem. Ów okres 100 lat charakteryzował się ogromnym rozwojem chemii i technologii polimerów. Dzisiaj tak bardzo przyzwyczailiśmy się do obecności tworzyw sztucznych w naszym życiu, że oczywistym wydaje się, że ta dziedzina chemii jest w stanie sprostać prawie każdemu zapotrzebowaniu na nowe materiały. Wymagania względem materiałów zmieniały się z czasem i te materiały, które dzisiaj wydają się w sposób oczywisty należeć do naszego świata też kiedyś też były „nowe” i „nowoczesne”. Dzisiaj oczekujemy kolejnych nowych materiałów od chemii polimerów.

Obecne prace badawcze materiałami tym zakresie skupiają się na następujących grupach materiałów opartych na polimerach syntetycznych:

1. Polimery o określonej architekturze makrocząsteczek, takich jak
  - polimery otrzymane w wyniku zastosowania katalizy metalocenowej
  - polimery wysokorozgałęzione i dendrymery,
  - polimerowe sieci, żele i sorbenty

- polimery o strukturze supramolekularnych
  - polimery w roztworach koloidalnych
2. Nanostruktury polimerowe
    - nanorurki węglowe
    - samoorganizujące się supermolekularne warstwy polimeryczne
  3. Polimery reagujące na bodźce zewnętrzne
    - ciekłe kryształy polimerowe
    - polimery przewodzące
    - polimery o własnościach piezo- i piroelektrycznych
    - polimery do powłok ze specjalnymi własnościami rozpuszczalnościowymi (np. układy z LIST – Low Critical Solution Temperature)
    - polimery wrażliwe na pH i siłę jonową środowiska
  4. Polimery dla zastosowań biomedycznych
    - biofunkcjonalizowane powierzchnie polimerów
    - immobilizacja biologicznie czynnych cząsteczek
    - systemy kontrolowanego uwalniania leków w organizmie
    - biodegradowalne polimery dla zastosowań biomedycznych
    - polimery amfifilowe dla zastosowań biomedycznych
    - rekonstrukcyjne materiały stomatologiczne

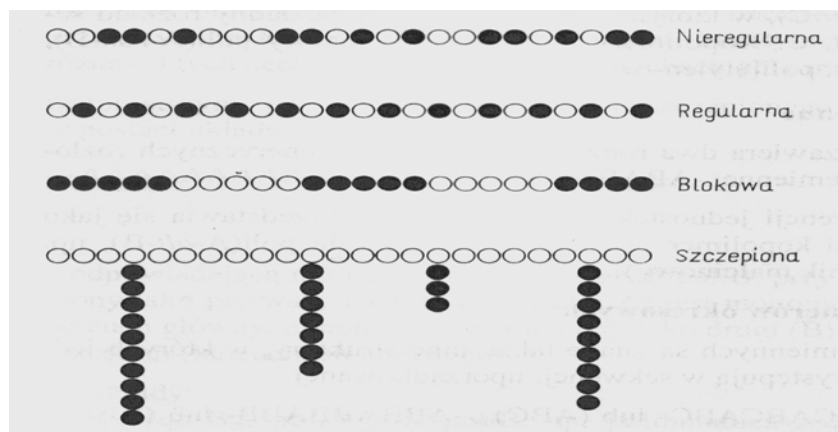
Powyższe wyliczenie nie obejmuje oczywiście wszystkich badanych zastosowań nowych materiałów polimerowych. Przykładowo należy dodać, że badane są te aspekty nowych materiałów (szczególnie przeznaczonych do masowego zastosowania), które wiążą się z wymaganiami w zakresie ochrony środowiska naturalnego. Oznacza to, że materiały oparte na nowych polimerach powinny wykazywać korzystny wynik bilansu ekologicznego („ekobilans” – patrz A. Błędzki „Recykling materiałów polimerowych”, WNT 1997).

## Podstawowe wiadomości o kopolimerach

### Definicje i określenia

Polimer zbudowany z jednego rodzaju merów jest nazywany *homopolimerem*, a zbudowany z różnych merów *kopolimerem*. Kopolimer, w którego skład wchodzi trzy różne mery, nazywa się *terpolimerem*. Znane są kopolimery zbudowane z większej niż trzech różnych monomerów, choć są to bardzo rzadkie przypadki (np. z czterech różnych merów, kopolimer nazywany jest *kwaterpolimerem*).

Własności fizyczne, chemiczne i mechaniczne kopolimerów zależą nie tylko od ilościowego udziału monomerów w kopolimerze, ale również od sposobu ich rozmieszczenia w łańcuchu.



Poniżej podano nomenklaturę kopolimerów opracowaną przez Komisję Nomenklatury Makrocząsteczkowej IUPAC (1985)

**Nieokreślony** układ sekwencji jednostek monomerycznych określa się jako: (A-co-B), a odpowiedni kopolimer ma nazwę poli(A-co-B), np. kopolimer nieokreślony styrenu i metakrylanu metylu nazywa się poli[styren-co-(meta-krylan metylu)].

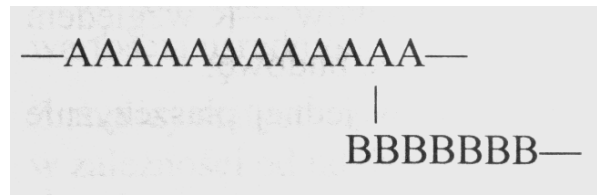
**Kopolimery statystyczne** to takie, w których rozkład sekwencji monomerycznych następuje wg znanych praw statystycznych; np. zgodnie ze statystyką Markowa rzędu zerowego (rozkład Bernoulliego), pierwszego, drugiego lub wyższego. Statystyczny układ sekwencji jednostek monomerycznych przedstawia się jako (A-stat-B), np.: poli(styren-stat-butadien). Szczególnym przypadkiem kopolimeru statystycznego jest *kopolimer bezładny*. Charakteryzuje się on tym, że prawdopodobieństwo znalezienia się danej jednostki monomerycznej w dowolnym miejscu łańcucha nie zależy od rodzaju jednostek sąsiadujących z tym miejscem (rozkład Bernoulliego).

**Kopolimer przemienny** zawiera dwa rodzaje jednostek monomerycznych rozłożonych w sekwencji przemiennej -ABABABAB- lub (AB)<sub>n</sub>. Przemienny układ sekwencji jednostek monomerycznych przedstawia się jako (A-alt-B), a odpowiedni kopolimer przemienny nazywa się poli(A-alt-B), np. poli[styren-alt-(bezwodnik maleinowy)].

**Kopolimer blokowy** zawiera cząsteczki o liniowym układzie bloków, przy czym blokiem nazywa się taką część cząsteczki polimeru, która zawiera jednostki jednego rodzaju. W układach sekwencji -AAAAAA-BBBBBB-, -AAAAAA-BBBBBB-AAAAAA-, -AABABAAB-AAAAAA-BBBBBB-, sekwencje -AAAAAA-, -BBBBBB- - AABABAABB- są blokami. Układ sekwencji bloków przedstawia się np. jako *Ak-block-Bm*, *Ak-block-(A-stat-B)* itd., a odpowiadające tym układom polimery mają nazwy odpowiednio poliA-block-poliB, *poliA-block-(A-stat-B)* itd.

**Kopolimer szczepiony** jest złożony z cząsteczek zawierających jeden lub więcej rodzajów bloków połączonych jako łańcuchy boczne z łańcuchem głównym, przy czym te łańcuchy boczne mają cechy konstytucyjne lub konfiguracyjne różne od tych cech występujących w łańcuchach głównych. Najprostszym przykładem kopolimeru szczepionego jest *Ak-graft-Bm*, la odpowiadającą mu nazwą jest poliA-graft-poliB, przy czym monomer wymieniony jako pierwszy (w tym

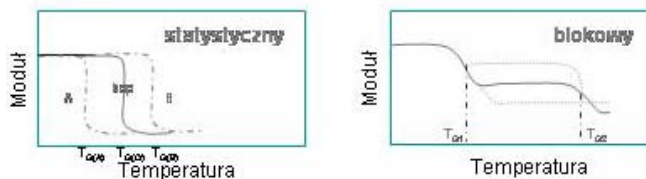
przypadku A) jest monomerem składającym się na łańcuch główny, a monomer wymieniony jako drugi (B) znajduje się w łańcuchu bocznym (łańcuchach bocznych)



## CECHY SZCZEGÓLNE KOPOLIMERÓW

1. Właściwości kopolimerów bezładnych są pośrednie między właściwościami odpowiednich homopolimerów, np. temperatura zeszklenia  $T_g$  kopolimerów jest wartością pośrednią z temperatur zeszklenia homopolimerów i zależy od ich składu ilościowego.
2. Kopolimery blokowe mogą mieć dwie wartości  $T_g$ , odpowiadające temperaturze zeszklenia odpowiednich homopolimerów.

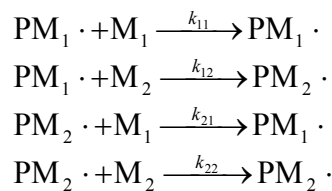
Przykładowe własności



## Podstawowe modele kinetyczne kopolimeryzacji (jest ich ok. 8-10)

### Model Mayo-Lewisa (terminalny)

Opis formalny wymaga 4 równań reakcji uwzględniających dwa monomery  $M_1$  i  $M_2$ , makrorodnik zakończony merem  $M_1$ -  $PM_1\cdot$  i makrorodnik zakończony merem  $M_2$ -  $PM_2\cdot$ .



Równania te możemy opisać za pomocą czterech stałych szybkości lub za pomocą dwóch współczynników reaktywności  $r_1$  i  $r_2$ , gdzie  $r_1 = k_{11}/k_{12}$ , a  $r_2 = k_{22}/k_{21}$ .

Szybkość poszczególnych reakcji można przedstawić z pomocą następujących równań:

$$\begin{array}{l} V_{11} = k_{11}[PM_1\cdot][M_1] \\ V_{12} = k_{12}[PM_1\cdot][M_2] \\ V_{21} = k_{21}[PM_2\cdot][M_1] \\ V_{22} = k_{22}[PM_2\cdot][M_2] \end{array}$$

Współczynniki  $k_{11}$ ,  $k_{12}$  oznaczają stałe szybkości przyłączania monomerów  $M_1$  i  $M_2$  do makrorodników zakończonych merem  $M_1$ , natomiast współczynniki  $k_{21}$ ,  $k_{22}$  makrorodników zakończonych merem  $M_2$ .

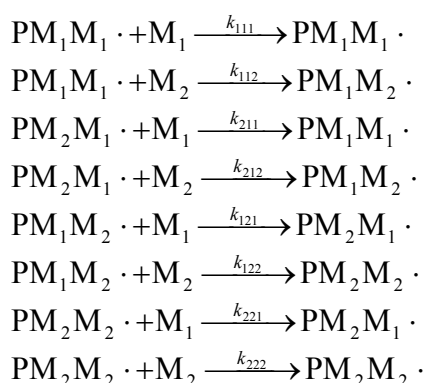
Definiując współczynniki reaktywności  $r_1$  i  $r_2$ , jako  $r_1 = k_{11}/k_{12}$  a  $r_2 = k_{22}/k_{21}$  można wprowadzić równanie kopolimeryzacji

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_2] [M_1] + r_2 [M_2]}$$

Współczynniki reaktywności są parametrami dającymi się wyznaczyć doświadczalnie i zależą od własności monomerów. Między innymi, Alfrey i Price przedstawili schemat *Q-e* łączący współczynniki reaktywności z polaryzacją cząsteczki.

### Model uwzględniający wpływ przedostatniego meru (model „penultimate”)

Model „penultimate” przedstawiony przez E. Merza, T. Alfrey’a i G. Goldfingera jest rozszerzoną wersją modelu „terminal” uwzględniającą wpływ nie tylko ostatniego meru, ale dwóch ostatnich, dlatego opis kinetyczny wymaga ośmiu reakcji wzrostu łańcucha:



Definiując cztery współczynniki  $r_{11} = k_{111}/k_{112}$ ,  $r_{21} = k_{211}/k_{212}$ ,  $r_{12} = k_{122}/k_{121}$  i  $r_{22} = k_{222}/k_{221}$ , analogicznie do dwóch współczynników w modelu „terminal” otrzymujemy po przekształceniach tzw. równanie kopolimeryzacji:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1 + \frac{r_{21}[M_1]}{[M_2]} \left( \frac{r_{11}[M_1] + [M_2]}{r_{21}[M_1] + [M_2]} \right)}{1 + \frac{r_{12}[M_2]}{[M_1]} \left( \frac{r_{22}[M_2] + [M_1]}{r_{12}[M_2] + [M_1]} \right)}$$

Jeżeli pominiemy wpływ przedostatniego meru w rosnącym łańcuchu równanie to sprowadza się do cytowanego powyżej równania dla modelu „terminal”:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{r_1[M_2] + [M_1]} \frac{r_1[M_2] + [M_1]}{r_1[M_2] + r_2[M_2] + [M_1]}$$

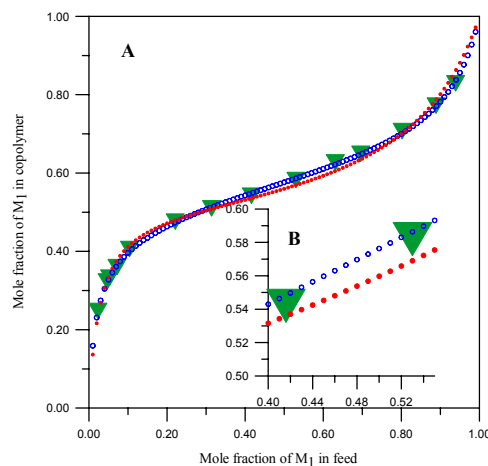
## Kopolimer styrenu z akrylonitrylem (kopolimer SAN)

### Opis systemu

Wolnorodnikowa kopolimeryzacja styrenu z akrylonitrylem jest interesującym przykładem takiego układu monomerów, dla którego prosty model kinetyczny kopolimeryzacji Mayo-Lewisa, tj. model zakładający wpływ wyłącznie ostatniego meru rosnącego makrorodnika na przebieg reakcji, nie jest wystarczający dla dokładnego opisu kinetyki reakcji.

Przykładowo, dla dokładnego opisu krzywej kopolimeryzacji należy uwzględnić wpływ przedostatniego meru na przebieg reakcji (patrz Rysunek 1).

Rysunek 1



Krzywe kopolimeryzacji rodnikowej dla układu styren – akrylonitryl, w masie, 60°C. (▼) dane eksperymentalne Hilla et al. [1, 2]; (●) punkty teoretyczne dla modelu Mayo-Lewisa:  $r_1 = 0.340$  and  $r_2 = 0.054$ ; (○) punkty teoretyczne dla modelu uwzględniającego wpływ przedostatniego meru na przebieg reakcji:  $r_{11} = 0.223$ ,  $r_{22} = 0.038$ ,  $r_{21} = 0.652$ ,  $r_{12} = 0.098$ . Część B jest wyimkiem części A.

[1] D.J.T. Hill, A.P. Lang, J.H. O'Donnell, and P.W. O'Sullivan, *Eur. Polym. J.*, 9, 911 (1989).

[2] D.J.T. Hill, A.P. Lang, P.D. Munro, and J.H. O'Donnell, *Eur. Polym. J.*, 4, 391 (1992).

## Charakterystyka otrzymywanego kopolimeru

**Rodzaj polimeru:** termoplastyczny

**Zalety:** bardziej odporny chemicznie niż polistyrenu, tańszy od polimerów akrylowych, dobra kombinacja takich cech użytkowych jak sztywność, wytrzymałość mechaniczna, twardość i przezroczystość.

**Wady:** mniejsza przezroczystość od tworzyw akrylowych, lekkie niebiesko-szare zabarwienie, gorsza wytrzymałość na promienie UV. Niska graniczna temperatura pracy pod ciągłym obciążeniem (55°C)

### Typowe własności kopolimeru dostępnego na rynku:

|  |                               |
|--|-------------------------------|
| Gęstość (g/cm <sup>3</sup> )                                   | 1.07                          |
| Twardość powierzchni   | RM80                          |
| Wytrzymałość na rozciąganie (MPa)                              | 72                            |
| Wytrzymałość na zginanie (GPa)                                 | 3.6                           |
| Wytrzymałość wg Izoda (udarność z karbem)(kJ/m)                | 0.02                          |
| Rozszerzalność liniowa (/°C x 10 <sup>-5</sup> )               | 7                             |
| Wydłużenie po zerwaniu próbki (%)                              | 2.4                           |
| Ciągliwość (%)   | 3.5                           |
| Maksymalna temperatura pracy (°C)                              | 55                            |
| Absorpcja wody (%)   | 0.25                          |
| Minimalne stężenie tlenu podtrzymujące palenie (%)             | 18                            |
| Palność wg UL94  | HB (najwyższa wg testu UL 94) |
| Oporność skrośna (log ohm.cm)                                  | 16                            |
| Wytrzymałość dielektryczna (MV/m)                              | 25                            |
| Współczynnik dysypacji (rozproszenia) 1kHz                     | 0.01                          |
| Stała dielektryczna 1kHz                                       | 3                             |
| HDT @ 0.45 MPa (°C) (temperatura top. pod ciśnieniem 0.45 MPa) | 96                            |
| HDT @ 1.80 MPa (°C) (temperatura top. pod ciśnieniem 1.80 MPa) | 84                            |
| Schnięcie polimeru po przetwórstwie hrs @ (°C)                 | 1.5@80                        |
| Zakres temperatury topnienia (°C)                              | 220 - 270                     |
| Skurcz wtryskowy (%)   | 0.6                           |
| Zakres temperatury wtrysku (°C)                                | 50 - 80                       |

### Zastosowanie:

**Gospodarstwo domowe:** kubki, uchwyty szczoteczek do zębów, tace, podstawki, pojemniki, pokrywki, kasety.

**Przemysł:** obudowy baterii, tarcze do wybierania numerów, pokręta, przełączniki, soczewki.

## Przebieg ćwiczenia

### Czynności wstępne

1. Należy włączyć termostat celem uzyskania odpowiedniej temperatury łaźni wodnej odczynników, w której prowadzona ma być reakcja kopolimeryzacji.
2. Na około 0.5 h przed użyciem aparatury oczyszczającej gaz należy włączyć grzanie wieży przy małym przepływie gazu przez aparaturę.
3. Uwzględniając poniżej podane Warunki prowadzenia procesu kopolimeryzacji obliczyć ilości reagentów, którymi należy napełnić kolejne ampule.

### Warunki prowadzenia procesu kopolimeryzacji

Kopolimeryzację styrenu z akrylonitrylem prowadzimy w temp. 70 °C w rozpuszczalniku, którym jest toluen.

Całkowite stężenie monomerów: 2 mol/dcm<sup>3</sup>

Stężenie inicjatora (nadtlenek benzoilu): 0,1g/dcm<sup>3</sup> mieszaniny reakcyjnej (do dyspozycji jest roztwór inicjatora w toluenie o stężeniu 4 g/ dcm<sup>3</sup>).

W celu wyznaczenia krzywej kopolimeryzacji (patrz Rysunek 1) należy na potrzeby niniejszego ćwiczenia wykonać pięć reakcji kopolimeryzacji dla następujących ułamków molowych monomeru 1 (styrenu) w mieszaninie monomerów: 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7.

Czas reakcji: 2 h

Strącalnik: 200 ml metanolu

$d_{\text{styrenu}} = 0,909$

$d_{\text{akrylonitrylu}} = 0,806$

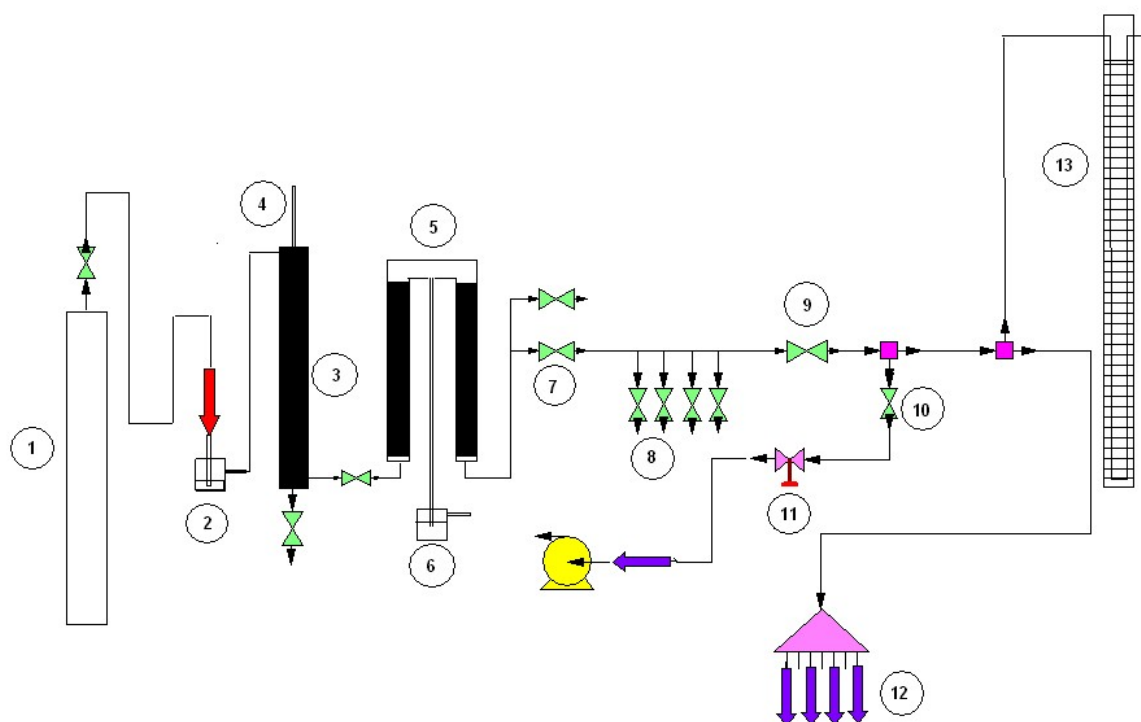
### **Czystość odczynników**

Na badaną reakcję kopolimeryzacji rodnikowej mają wpływ zanieczyszczenia. W celu możliwie efektywnego kontrolowania przebiegu reakcji i zapewnienia powtarzalności wyników konieczne jest prowadzenie reakcji przy pomocy możliwie czystych reagentów i obojętnej atmosferze. Jednym z bardziej istotnych zanieczyszczeń układu reakcyjnego jest obecność w nim tlenu. Zarówno homopolimeryzacja styrenu jak i akrylonitrylu jest zakłócana przez tlen. W związku z tym reakcję należy prowadzić w atmosferze gazu obojętnej ( $N_2$  lub Ar). Monomery i rozpuszczalnik powinny być również odpowiednio oczyszczone, wysuszone i nasycone gazem obojętnym.

### **Oczyszczanie gazu obojętnej**

Gazem obojętnym jest azot lub argon. Aparaturę do czyszczenia gazu obojętnej (głównie z resztek tlenu i wilgoci) przedstawiono na Rysunku 2. Gaz z butli **1** przepływa przez kolejno przez wskaźnik przepływu **2** do kolumny wypełnionej żelazem krzemionkowym **3**, na którym osadzona została koloidalna miedź. Wypełnienie kolumny ogrzewane jest przy pomocy drutu oporowego nawiniętego na kolumnę, co powoduje, że w wysokich temperaturach (ok.  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , temperaturę należy kontrolować na termometrze **4**) resztki tlenu reagują z aktywną miedzią. Gaz płynie następnie przez kolumny suszące **5** wypełnione KOH i suchym żelazem krzemionkowym (zabezpieczone przed nadciśnieniem płuczką **6**) jest suszony i kończy swój bieg na systemie kranów rozrządowych **7-12**.

Rysunek 2.



### Pozostałe odczynniki

Pozostałe odczynniki, tj. monomery, rozpuszczalnik i roztwór inicjatora są przygotowane uprzednio przez asystenta prowadzącego ćwiczenie.

### Przebieg kopolimeryzacji

Polimeryzację prowadzi się w ampułach o pojemności ok.  $50 \text{ cm}^3$ .

### Wypełnianie ampuł gazem obojętnym

Ponumerowane ampule łączy się z kranami posiadającymi wspólne zasilanie strumieniem gazu obojętnego **12** (tzw. pająkiem) przy pomocy kawałków węża gumowego, na których uprzednio umieszczono ściskacze w pozycji otwartej.

Następnie należy trzykrotnie przeprowadzić cykl odpompowania i napełnienia ampul gazem obojętnym.

W tym celu należy:

1. Sprawdzić czy otwarty jest zawór **10** a krany trójdrożne **12** zapewniają przepływ gazy do ampul z aparatury odcinając je jednocześnie od atmosfery zewnętrznej.
2. Zamknąć zawory **7, 8**. Kran trójdrożny **11** należy ustawić w takiej pozycji by odciąć aparaturę atmosfery a zapewnić dopływ powietrza do pompy.

Powstałe nadciśnienie w części aparatury pomiędzy butlą **1** a zaworem **7** utrzymywane będzie w bezpiecznych granicach dzięki zabezpieczeniu **6**.

**UWAGA: KOLEJNE CZYNNOŚCI Z UŻYCIEM POMPY OLEJOWEJ  
PRZEPROWADZA SIĘ TYLKO POD BEZPOŚREDNIM NADZOREM ASYSTENTA  
PROWADZĄCEGO ĆWICZENIE**

3. Włączyć pompę i ustawić kran trójdrożny **11** w takiej pozycji pompa zasysała powietrze wyłącznie z aparatury odcinając jego dopływ z otoczenia. Obserwować różnicę poziomów rtęci w U-rurce barometru **13**. Różnica ta powinna odpowiadać aktualnemu ciśnieniu atmosferycznemu. Po ok. 1 minucie należy ustawić kran trójdrożny **11** w pozycji odcinającej aparaturę od pompy i powietrza atmosferycznego. Pompa zasysa obecnie powietrze atmosferyczne.

Obserwujemy poziomy rtęci w barometrze **13** – nie powinny ulegać zmianie, co świadczy o szczelności aparatury.

4. Przy pomocy kranu **7** bardzo delikatnie otwieramy przepływ gazu obojętnego do ampuł obserwując zachowanie się zarówno rtęci w zabezpieczeniu **6** jak i poziomy rtęci w barometrze **13**. Poziomy rtęci w barometrze powinny powoli wyrównywać się, natomiast poziom rtęci w rurce szklanej zabezpieczenia **6** nie powinien podnosić się więcej niż na wysokość kilku centymetrów.

5. Po uzyskaniu lekkiego nadciśnienia gazu obojętnego w aparaturze (patrz barometr **13**) zamykamy kran **7** i ustawiamy kran trójdrożny **11** w takiej pozycji by pompa zasysała gaz obojętny z aparatury odcinając ją od otoczenia (jesteśmy ponownie w pt. 3).

6. Powtarzamy trzykrotnie cykl odgazowania-napełniania gazem obojętnym aparatury.

7. Po ostatnim cyklu w aparaturze powinno panować lekkie nadciśnienie gazu obojętnego. W tych warunkach przekreślamy krany trójdrożne **12** do pozycji zapewniającej jednoczesny wpływ gazu obojętnego do ampuł i jego wypływ do atmosfery.

### **Napełnianie ampuł reagentami**

W pozycji kranów trójdrożnych **12** z pt. 7 napełniamy ampule przy pomocy strzykawek w przeciwnym kierunku gazu obojętnego w następującej kolejności: rozpuszczalnik -> monomer 1 -> monomer 2 -> roztwór inicjatora. Ilości wprowadzanych odczynników odpowiadają wyliczonym wcześniej wielkościom. Czynności te kończymy starannie zaciskając ściskacze na gumowych węzłach umieszczonych na ampulach.

### **Reakcja kopolimeryzacji**

Ampule umieszczamy w statywie i całość zanurzamy w termostacie. Czas polimeryzacji liczymy od momentu zanurzenia statywu z ampulami. Po upływie zaplanowanego czasu reakcji ampule schładzamy w zimnej wodzie i po ok. 5 min. wylewamy ich zawartość do ponumerowanych zlewek wypełnionych 200 ml strącalnika każda.

### **Sposób postępowania z uzyskanym kopolimerem.**

Wytrącone kopolimery pozostawiamy w zlewkach do następnego dnia celem lepszej koagulacji. Następnie kopolimery sączymy i umieszczamy w ekscyktorze lub suszarce. Próbkę suszymy do osiągnięcia stałej wagi.

### **Uwaga dodatkowa**

Podczas dokładnych badań kinetycznych<sup>1</sup> ampule szklane napełnione reagentami i nasycone gazem obojętnym są zwykle zatapiane. W przypadku naszego ćwiczenia zamknięcie ampul dokonuje się przy pomocy ściskaczy założonych na krótkie odcinki węży z elastycznego tworzywa.

---

<sup>1</sup> D.J.T. Hill, A.P. Lang, P.D. Munro, J.H. O'Donnell, Eur. Polym. J. Vol. 28. No. 4, pp. 391-398, 1992.