

POSTOPKI PRI POLIMERIZACIJI

Glede na proces ločimo šaržne, kontinuirne in polšaržne postopke.

Šaržni postopek: Vse izhodiščne komponente oz. surovine (monomeri, iniciator, topilo, ...) se dodajo v reaktor pred začetkom polimerizacije, zato je na razpolago relativno malo spremenljivk, s katerimi lahko vplivamo na potek polimerizacije. Spreminjamo lahko reakcijsko temperaturo, tip reaktorja in hitrost mešanja. V primeru kopolimerizacije dobimo polimere z nehomogeno sestavo.

Kontinuirni postopek: Za kontinuirni proces sta značilna kontinuirno dodajanje surovin in odvajanje produkta. Prednosti tega procesa so predvsem visoka kapaciteta, uniformna sestava oz. ponovljiva kvaliteta produkta ter boljša kontrola temperature v reaktorju. Največja pomanjkljivost kontinuirnih procesov je njihova nefleksibilnost pri spreminjanju procesnih parametrov in s tem kontrola lastnosti produktov.

Polšaržni postopek: Najpomembnejša lastnost polšaržnega procesa, ki omogoča številne prednosti, je možnost kontroliranega vodenja procesa z ustreznim načinom dodajanja monomera oz. monomerov in drugih komponent v reaktor.

Glede na reakcijski medij ločimo homogene in heterogene postopke.

Homogeni postopki: Reaktanti (monomer, iniciator ali katalizator), topilo in polimer so topni – imamo eno fazo. Primera:

- Homogena polimerizacija v masi
- Homogena polimerizacija v raztopini

Heterogeni postopki: Ko imamo dvo-fazni sistem. Primeri:

- Heterogena polimerizacija v masi
- Heterogena polimerizacija v raztopini
- Suspenzijska polimerizacija
- Emulzijska polimerizacija
- Polimerizacija v plinski fazi
- Medfazna polimerizacija

Homogena polimerizacija v masi

Je najbolj enostaven postopek z minimalno kontaminacijo produkta.

Polimer je topen v monomeru. Pri verižnih polimerizacijah je tudi iniciator, ki ga uporabljamo, topen v monomeru.

Težave so lahko zaradi močne eksotermnosti verižnih polimerizacij.

Reakcija se navadno vodi le do nižjih konverzij ali v dveh stopnjah: najprej v reaktorju, nato v kalupu (primer: izdelava PMMA plošč).

Pri višjih konverzijah dobimo zaradi težje regulacije temperature široko porazdelitev molekulske mase. Naraščanje hitrosti polimerizacije pri višjih konverzijah lahko pripelje do gel-efekta.

Postopek je primeren predvsem za stopenjske polimerizacije. Uporablja pa se tudi za polimerizacijo stirena in MMA.

Homogena polimerizacija v raztopini

Pri polimerizacijah v raztopini uporabljamo topila.

Monomer in polimer sta topna v topilu. Pri verižnih polimerizacijah je tudi iniciator, ki ga uporabljamo, topen v topilu.

Prednosti pred homogeno polimerizacijo v masi so: nižja viskoznost reakcijskega medija, lažje odvajanje toplote, nižja polidisperznost molekulske mase produkta (polimera).

Slabosti homogene polimerizacije v masi so: prisotnost organskih topil (ki so lahko sporna iz ekološkega vidika, zdravstvenega vidika, ekonomskega vidika), lahko je potrebno odstranjevanje topil po polimerizaciji, pri verižni polimerizaciji so mogoče stranske reakcije prenosa aktivnega mesta na topilo.

Heterogena polimerizacija v masi

Za razliko od homogene polimerizacije v masi, polimer ni topen v monomeru in se med reakcijo obarja.

Hitrost polimerizacije in molekulska masa polimera sta višji kot pri homogenih polimerizacijah, ker je na mestu polimerizacije koncentracija monomera ves čas visoka in koncentracija makroradikalov nizka. Hitrost terminacije je zato nižja.

Prednost pred homogenim postopkom je v nižji viskoznosti reakcijskega medija, kar omogoča lažje mešanje in odvajanje toplote.

Heterogena polimerizacija v raztopini

Za razliko od homogene polimerizacije v raztopini, polimer ni topen v topilu oz. monomeru in se med reakcijo obarja.

Hitrost polimerizacije in molekulska masa polimera sta višji kot pri homogenih polimerizacijah, ker je na mestu polimerizacije koncentracija monomera ves čas relativno visoka in koncentracija makroradikalov nizka. Hitrost terminacije je zato nižja.

Prednost pred homogenim postopkom je v nižji viskoznosti reakcijskega medija, kar omogoča lažje mešanje in odvajanje toplote.

Suspenzijska polimerizacija

Osnovne komponente pri suspenzijski polimerizaciji so: voda, emulgator, v vodi slabo topen monomer, v monomeru topen iniciator.

Verižna polimerizacija poteka v kapljicah monomera, ki so dispergirane v vodnem mediju. Kapljice monomera so stabilizirane z emulgatorjem. Njihova velikost je od 1 μm do 1 mm. Iniciator je topen v monomeru.

Vsaka kapljica se obnaša kot šaržen reaktor za polimerizacijo v masi.

Produkt so polimerni delci dispergirani v vodni fazi.

Velika prednost suspenzijske polimerizacije je lažje odvajanje toplote, enostavna regulacija temperature, nizka viskoznost suspenzije in dokaj enostavno ločevanje polimera iz suspenzije.

Slabost suspenzijske polimerizacije je možnost zlepljanja (koagulacije) delcev, kar navadno preprečimo z intenzivnim mešanjem in dodatkom površinsko aktivnih snovi – emulgatorjev.

Emulzijska polimerizacija

Osnovne komponente pri suspenzijski polimerizaciji so: voda, emulgator, v vodi slabo topen monomer, v vodi topen iniciator.

Verižna polimerizacija poteka v aktivnih micelah, ki so dispergirane v vodnem mediju. Njihova velikost je od 10 do 300 nm.

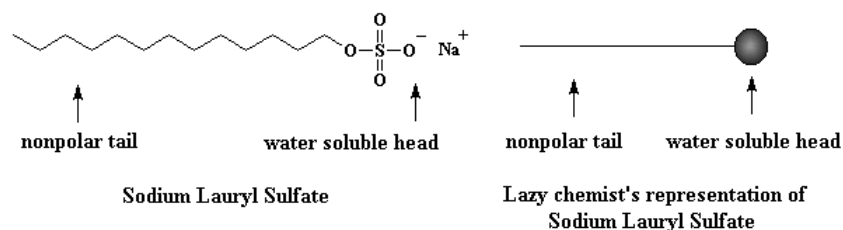
Iniciator je topen v monomeru.

Produkt je lateks – koloidna disperzija polimernih delcev v vodi.

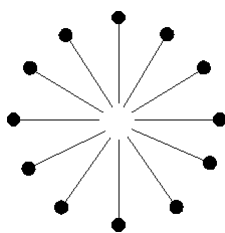
Opis emulzijske polimerizacije:

Pred procesom polimerizacije, ki ga sprožimo z dodatkom iniciatorja, imamo poleg vode v reaktorju emulgator in monomer.

Pri emulzijski polimerizaciji se uporablja koncentracija emulgatorja, ki je višja od kritične micelne koncentracije. Micele so skupki emulgatorja, v katerih so molekule emulgatorja orientirane tako, da so njihovi nepolarni deli usmerjeni v notranjost micela, polarni deli pa proti vodi. Notranjost micel je tako nepolarna (hidrofobna), površina pa polarna (hidrofilna). Micele nastanejo, če je koncentracija emulgatorja v vodi višja od nasičene oz. nad kritično micelno koncentracijo.



Slika: Molekula emulgatorja



Slika: Micela emulgatorja

Torej, pred emulzijsko polimerizacijo, je emulgator do nasičene topnosti raztopljen v vodi, preostanek pa se nahaja v micelah. Velikost micel je okoli 10 nm. Micele so lahko prazne ali pa v hidrofobni notranjosti vsebujejo monomer, ki je ravno tako hidrofoben oz. nepolaren. Nekaj emulgatorja se nahaja tudi na površini monomernih kapljic, ki so tudi prisotne.

Monomer je zelo slabo topen v vodi, kljub temu pa se ga nekaj (do nasičene topnosti, ki je nizka) raztopi v vodi. Velika večina monomera se nahaja v micelah in tudi v monomernih kapljicah. Monomernih kapljic je manj kot micel in so bistveno večje. Velikost monomernih kapljic je okoli 1000 nm.

Emulzijsko polimerizacijo sprožimo z dodatkom iniciatorja, ki je topen v vodi. Navadno iniciator razpade na proste radikale pod vplivom povišane temperature. **Nastali primarni radikali se nahajajo v vodi.**

Iniciacija se zgodi v vodni fazi, ko primarni radikali reagirajo z monomerom, ki je raztopljen v vodi. Nastanejo monomerni radikali. Koncentracija monomera v vodi je nizka!

V vodi poteče tudi nekaj propagacijskih korakov (reakcij), ki vodijo do nastanka oligomernih radikalov. Rastoči oligomerni radikali postajajo vse slabše topni v vodi, ker vsebujejo vedno več monomernih enot, ki so zelo slabo topne v vodi. Zato **oligoradikali vstopijo v notranjost micel, ki je hidrofobna.**

Ko vstopi oligoradikal v micelo, micela postane DELEC oz. aktivna micela. Proces imenujemo NUKLEACIJA.

Monomer v delcih polimerizira. Nasičena koncentracija monomera v delcih se ohranja s transportom monomera iz kapljic v vodo in iz vode v delce. Zato delci rastejo.

Prosti emulgator, ki je raztopljen v vodi in tisti, ki se nahaja v praznih micelah, služi za stabilizacijo novih delcev. Ko se ves prosti emulgator porabi, novi delci ne nastajajo več.

Ko se monomerne kapljice, ki služijo kot rezervoar monomera, porabijo, delci prenehajo rasti.

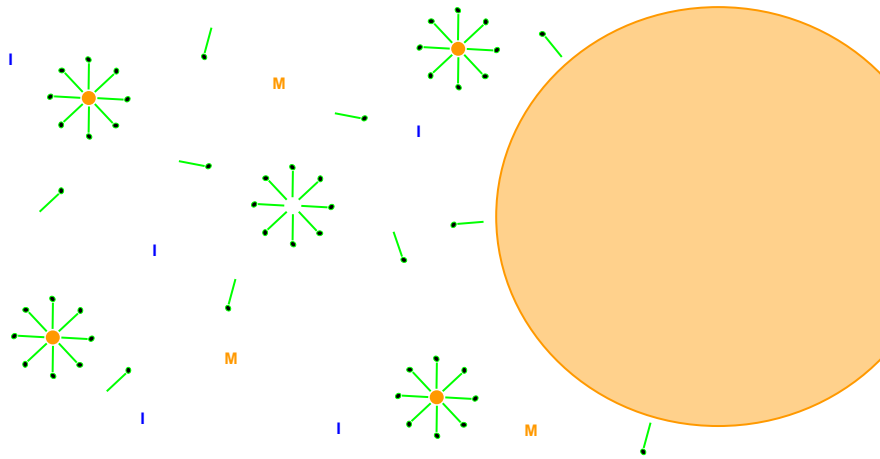
Proces emulzijske polimerizacije se zaključi, ko zreagira ves monomer, ki je še prisoten v delcih. Konverzije so blizu 100 %.

Po zaključeni polimerizaciji dobimo lateks, ki vsebuje polimerne delce, dispergirane v vodni fazi. Velikost delcev je med 50 in 300 nm. Delci so stabilizirani z emulgatorjem.

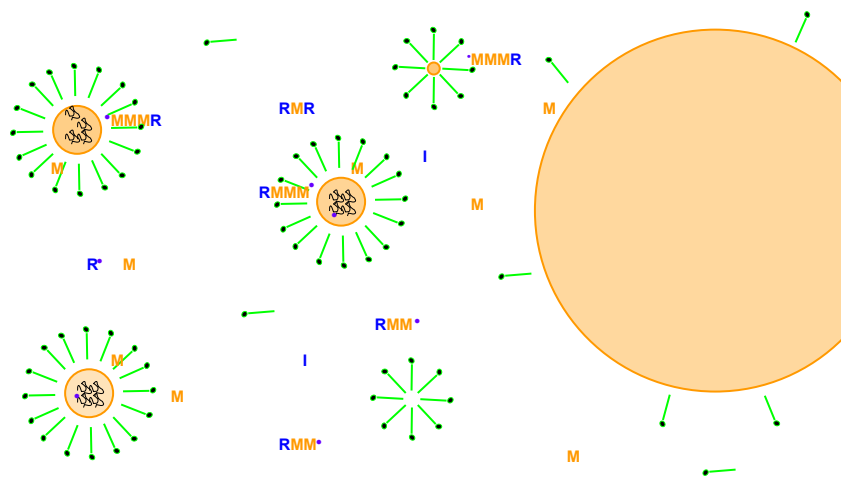
Delec vsebuje mnogo polimernih verig, ker med polimerizacijo v isti delec vstopi mnogo oligoradikalov. Ko oligoradikal vstopi v delec, ki že vsebuje radikal, poteče terminacija. Ko oligoradikal vstopi v delec, ki ne vsebuje radikala, v delcu začne rasti nova veriga. Tako polimerni delci med polimerizacijo vsebujejo en radikal ali pa ne vsebujejo radikala.

Povprečna molekulska masa polimera je okoli 10^6 . Porazdelitev molekulske mase je široka.

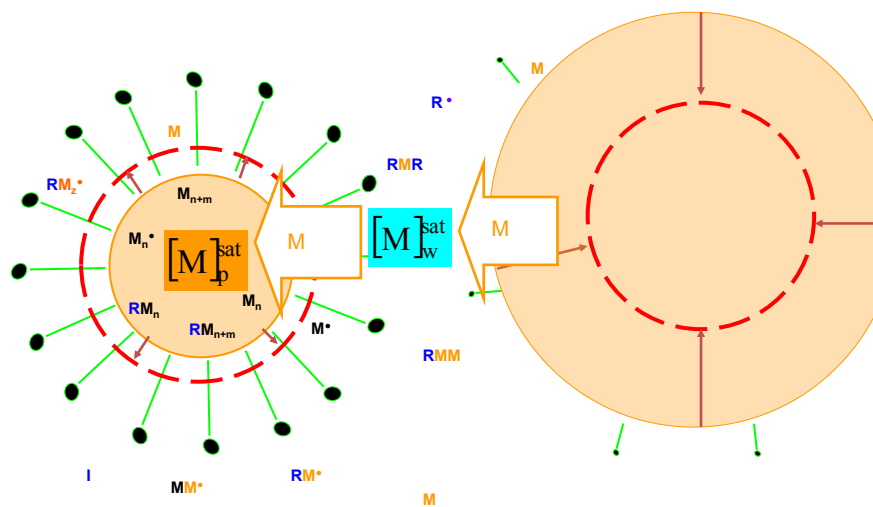
Polimerne emulzije so nizko viskozne in imajo lahko tudi do 60 % polimera.



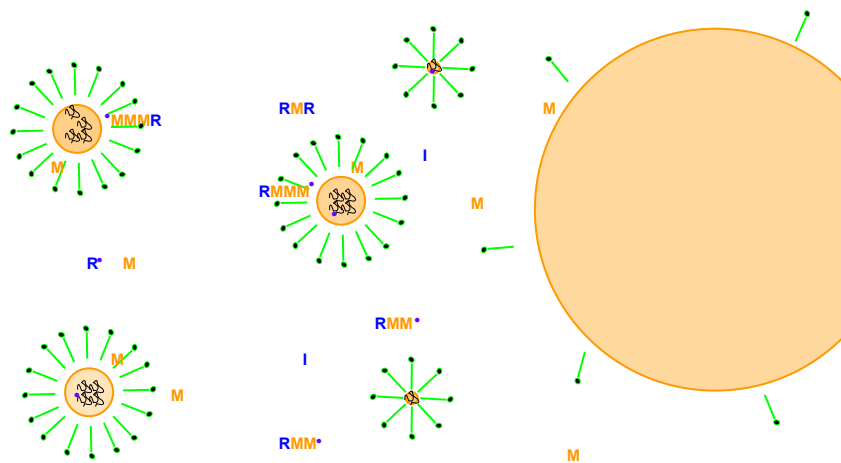
Slika: Pred iniciacijo



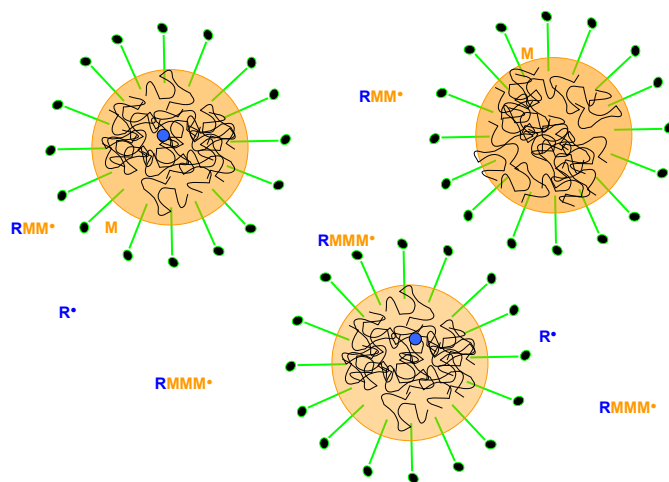
Slika: Iniciacija v vodi, nastajanje oligoradikalov v vodi, nukleacija, polimerizacija v delcih, rast delcev.



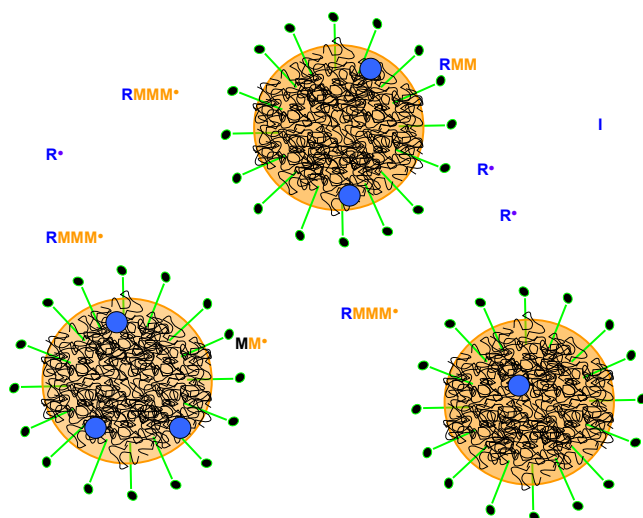
Slika: Rast delcev.



Slika: Zaključek nukleacije.



Slika: Zaključek rasti delcev.



Slika: Polimerizacija v delcih do visoke konverzije.

Polimerizacija v plinski fazi

Se uporablja za proizvodnjo olefinov in njihovih kopolimerov z nizkotlačnim postopkom. Monomer je v plinski fazi, praškasti polimer pa nastaja na delcih Ziegler-Natta katalizatorjev.

Medfazna polimerizacija

Primerna je za stopenjske polimerizacije.

En monomer je raztopljen v vodi, drug pa v organskem topilu, ki se z vodo ne meša.

Reakcija polimerizacije poteka na fazni meji med obema tekočinama.

Polimer se med reakcijo obarja.



Slika: Medfazna polimerizacija pri sintezi poliamida