

OTRZYMYWANIE POLI(FTALANU GLICERYNY) – ŻYWICY GLIPTALOWEJ

Zagadnienia teoretyczne: polikondensacja – podstawy zagadnienia, poliestryfikacja – podział poliestrów oraz ich charakterystyka

1. Wiadomości wstępne

Polimeryzacja kondensacyjna (polimeryzacja stopniowa) jest reakcją międzycząsteczkową zachodzącą w sposób stopniowy między:

- cząsteczkami dwóch różnych monomerów dwu- i więcej funkcyjnych (heteropolikondensacja)
- cząsteczkami tego samego monomeru dwu- i więcej funkcyjnego (homopolikondensacja)

W procesie tym dochodzi do kondensowania się wielkiej liczby cząsteczek monomeru lub komonomerów na makrocząsteczki polikondensatu, a towarzyszy temu wydzielanie się wody, chlorowodoru, amoniaku lub innych prostych związków jako ubocznych produktów reakcji. Do najważniejszych przykładów reakcji polikondensacji należą, m.in.: poliestryfikacja, poliamidowanie, poliaminowanie, polisulfonowanie, poliimidowanie itp.

2. Poliestry

Poliestry są związkami wielkocząsteczkowymi, zawierającymi w łańcuchu głównym powtarzające się wiązanie estrowe. Otrzymuje się je najczęściej w reakcji polikondensacji wielofunkcyjnych kwasów z alkoholami wielowodorotlenowymi z wydzieleniem małej cząsteczkowego produktu ubocznego – wody (reakcja poliestryfikacji).



W procesie bardzo szybko ustala się stan równowagi, a w celu jego przesunięcia w kierunku powstających produktów konieczne jest usuwanie tworzącej się wody ze środowiska reakcyjnego. Realizować to można przez prowadzenie procesu w wysokiej temperaturze lub azeotropowe oddestylowanie wody z toluenem lub ksylenem. Stosowanie wysokiej temperatury sprzyja jednak występowaniu szeregu procesów ubocznych. Aby je wyeliminować w reakcji stosuje się gaz obojętny lub rozpuszczalnik, którego użycie

umożliwia obniżenie temperatury poliestryfikacji. Katalizatorami procesu są kwasy (np. kwas siarkowy(VI) lub p-toluenosulfonowy). O właściwościach otrzymanych produktów decyduje przede wszystkim rodzaj użytych substratów i końcowych grup funkcyjnych poliestru, a także stopień nienasycenia polimeru, a po nasyceniu gęstość usieciowania.

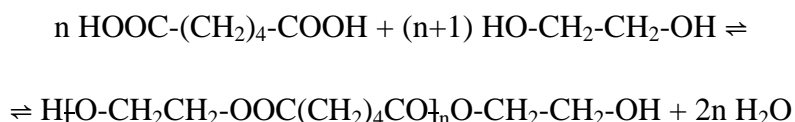
Do innych metod otrzymywania poliestrów zalicza się:

- a. homopolikondensację hydroksykwasów z liczbą grup metylenowych powyżej 5, co całkowicie eliminuje cyklizację
- b. reakcję transestryfikacji estrów dimetylowych kwasu dikarboksyłowego z glikolami katalizowaną przez kwasy lub octany kadmu, cynku i ołowiu
- c. reakcję polikondensacji na granicy faz glikoli z dichlorkami kwasów karboksylowych

Poliestry powstałe w wyniku ww. reakcji można podzielić na: liniowe (np. poliestry alifatycznych kwasów dikarboksyłowych i glikoli), żywice alkidowe (gliptale i pentaftale), poliestry nienasycone (poliestry bezwodnika maleinowego i glikoli) oraz poliarylany.

2.1 Poliestry liniowe

Związki te otrzymywane są głównie w reakcji heteropolikondensacji kwasów dikarboksyłowych (alifatycznych, aromatycznych oraz ich bezwodników) i glikoli (etylenowego, dietylenowego, propylenowego) np.:



Można je także otrzymywać na drodze homopolikondensacji hydroksykwasów lub przez polimeryzację laktonów związaną z otwarciem pierścienia.

Zwykle proces prowadzi się metodą polikondensacji w stopie, przy równomolowym stosunku substratów, w atmosferze gazu obojętnego.

2.1.1. Liniowe poliestry alifatyczne

Poliestry alifatyczne otrzymuje się w reakcji polikondensacji alifatycznych kwasów dikarboksyłowych (sebacynowego, adypinowego itp.) oraz glikoli (etylenowego, dietylenowego, 1,4-butanodiolu itp.). Przemysłowy proces prowadzi się w kwasoodpornym reaktorze z płaszczem grzewczym – chłodzącym, mieszadłem i chłodnicą zwrotną, do którego wprowadza się glikol (i ogrzewa do 100°C), a następnie kwas dikarboksyłowy. Mieszaninę

ogrzewa się do temperatury 180-200°C i utrzymuje w tych warunkach do przereagowania ok. 60-65% grup funkcyjnych. Zwykle glikol dodaje się w niewielkim nadmiarze, regulując w ten sposób masę cząsteczkową poliestru.

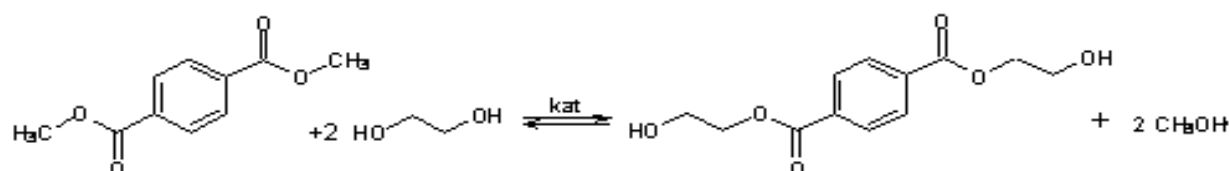
Poliestry alifatyczne charakteryzują się niskimi temperaturami topnienia (poniżej 80°C) i dobrze rozpuszczają się w wielu rozpuszczalnikach organicznych (np. chloroformie, benzenie, acetonie, THF itp.). Wiązanie estrowe poliestrów łatwo ulega hydrolizie pod wpływem wodnego roztworu zasady w temperaturze pokojowej. Odporność poliestrów alifatycznych na hydrolizę wzrasta wraz ze wzrostem liczby grup metylenowych rozdzielających wiązania estrowe. Poliestry alifatyczne są stosowane głównie do produkcji poliuretanów, w kompozytach lakierniczych i klejowych oraz jako zmiękczacze poli(chlorku winylu), azotanu celulozy i żywic aminowo-formaldehydowych. Poliestry te można utwardzać za pomocą kwasów polikarboksylowych. Największe znaczenie w tej grupie związków ma poli(tereftalan etylenu) – liniowy poliester aromatyczno – alifatyczny.

PET - Poli(tereftalan etylenu)

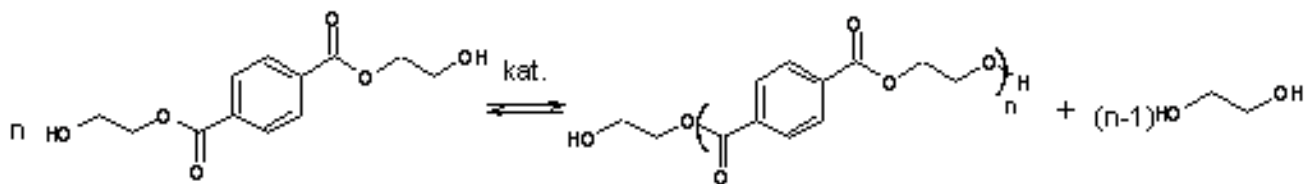
Poli(tereftalan etylenu) jest liniowym poliestrem kwasu tereftalowego (i jego metylowych pochodnych) oraz glikolu etylenowego. Spośród wielu metod otrzymywania PET znaczenie przemysłowe ma dwuetapowy proces wymiany estrowej i polikondensacji (prowadzony metodą ciągłą lub okresową). Duże perspektywy rozwoju ma również jednoetapowa metoda wykorzystująca kwas tereftalowy oraz tlenek etylenu (ze względu na stosunkowo krótki czas reakcji oraz niską temperaturę procesu).

Metoda dwuetapowa obejmuje następujące etapy:

1° reakcję alkoholizy (transestryfikacji) tereftalanu dimetylu (DMT) glikolem etylenowym (przy jego nadmiarze, co umożliwia pełną wymianę estrową warunkującą wysoki stopień polikondensacji). Powstaje tereftalan bis(2-hydroksyetylu). Równocześnie regeneruje się uczestniczący w procesie metanol:



2° polikondensację powstałego tereftalanu bis(2-hydroksyetylu) do poli(tereftalanu etylenu):



W praktyce glikol etylenowy ogrzewa się do temperatury 125°C i podczas mieszania wprowadza katalizator (octan cynku). Po sporządzeniu wskazanego roztworu katalizatora dozuje się go do reaktora, gdzie znajduje się ogrzany do temperatury 140°C tereftalan dimetylu. Po napełnieniu reaktora usuwa się z niego powietrze i dalej proces realizuje się w atmosferze gazu obojętnego. Pierwszy etap procesu (przeestryfikowanie) przebiega w temperaturze 200-230°C w ciągu 4-6 h. Uchodzące z reaktora pary zawraca się z pomocą kolumny wypełnionej pierścieniami Raschiga. Niewykruplone pary metanolu przechodzą do chłodnicy, a po skropleniu są magazynowane w zbiorniku i używane do estryfikacji kwasu tereftalowego. Po całkowitym oddestylowaniu metanolu masę reakcyjną ogrzewa się do temperatury 260-280°C i oddestylowuje nadmiar glikolu. Reakcję polikondensacji prowadzi się przez 3-5 h, aż do osiągnięcia odpowiedniej lepkości stopu. Stop polimeru wytłacza się w postaci taśmy, a następnie chłodzi, rozdrabnia i suszy:

PET ma budowę liniową i może być otrzymywany w postaci krystalicznej lub amorficznej (podczas szybkiego chłodzenia; właściwości PET zależą od stopnia jego krystaliczności). Polimer ten charakteryzuje się następującymi właściwościami ogólnymi: dużą wytrzymałością mechaniczną i dużą sztywnością, twardą powierzchnią (dającą się polerować), dużą odpornością chemiczną, dobrymi właściwościami dielektrycznymi itp. W celu poprawy niektórych właściwości polimeru stosuje się różne środki modyfikujące (np. antyutleniacze, stabilizatory, napelniacze, wzmacniacze włókniste itp.)

Poli(tereftalan etyleny) stosowany jest m.in. do wyrobu folii (wykorzystywanych do izolacji w urządzeniach elektrycznych, do laminowania książek i druków), włókien czy elementów technicznych – np. kół zębatych, osłon maszyn, klamek do drzwi, a także butelek i pojemników.

2.1.2. Liniowe poliestry aromatyczne – poliarylany

Poliarylany (liniowe poliestry aromatyczne) to produkty kondensacji difenoli z aromatycznymi kwasami dikarboksylowymi, ich estrami lub ich dichlorkami:



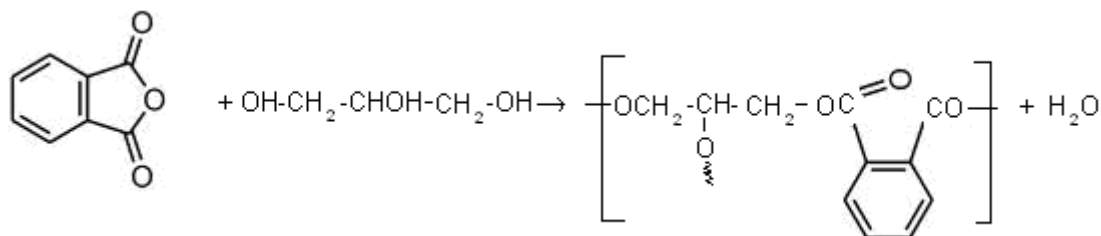


W skali przemysłowej poliarylany otrzymuje się głównie w reakcji dichlorków kwasów dikarboksylowych (np. izoftalowego, tereftalowego lub ich mieszaniny) oraz soli sodowych difenoli. Kondensację prowadzi się na granicy faz w temperaturze pokojowej lub w roztworze, którym jest wysokowrzący rozpuszczalnik, w podwyższonej temperaturze. Poliarylany, ze względu na aromatyczną budowę (charakteryzują się tym, że ich łańcuchy główne składają się niemal wyłącznie z pierścieni aromatycznych połączonych ze sobą wiązaniami estrowymi) wykazują dużą stabilność termiczną, wysoką odporność cieplną, dobre właściwości fizykochemiczne i dielektryczne (w szerokim zakresie temperatur). Polimery te wykazują ponadto dużą odporność chemiczną na agresywne środowisko (są odporne na działanie stężonych kwasów, rozcieńczonych zasad, olejów, benzyny i większości rozpuszczalników organicznych) oraz na działanie promieniowania nadfioletowego i jonizującego.

Poliarylany przetwarza się metodami prasowania, wtrysku, przez napyłanie oraz powlekanie z roztworu. Wykonuje się z nich elementy konstrukcyjne stosowane w elektrotechnice i radiotechnice oraz powłoki ochronne i włókna.

2.2 Żywice alkidowe

Żywice alkidowe to poliestry powstające na drodze polikondensacji kwasów dikarboksylowych (lub ich bezwodników) z alkoholami wielowodorotlenowymi, np. gliceryną lub pentaerytrytem. W praktyce największe znaczenie mają żywice glicerynowo-ftalowe, tzw. gliptale, powstające wg równania reakcji:



W początkowym etapie polikondensacji bezwodnika ftalowego z gliceryną dochodzi do powstania kwaśnych estrów, przy czym liczba kwasowa (liczba mg KOH potrzebna do

zobojętnienia 1 g żywicy) gwałtownie maleje. W dalszym etapie procesu, wraz ze zwiększaniem temperatury do 160-180°C, powstają polimery liniowe o małym ciężarze cząsteczkowym (oligomery). Przy dalszym ogrzewaniu w wyniku reakcji drugorzędowych grup alkoholowych, następuje usieciowanie produktu.

Żywice alkidowe to produkty termoutwardzalne, zdolne do przejścia w stan nietopliwy i nierozpuszczalny. Usieciowane są produktami twardymi, kruchymi i nierozpuszczalnymi, wykazującymi małą adhezję do podłoża, co w znaczny sposób ogranicza ich zastosowanie. W związku z tym najczęściej wykorzystuje się modyfikowane żywice alkidowe. Modyfikację prowadzi się nienasyconymi kwasami tłuszczowymi lub olejami schnącymi w procesie współkondensacji. Następuje wówczas równocześnie z polikondensacją estryfikacja lub transestryfikacja grup hydroksylowych gliceryny nienasyconymi kwasami tłuszczowymi. Umożliwia to otrzymanie żywicy o budowie liniowej, rozpuszczalnej w typowych rozpuszczalnikach, a równocześnie – dzięki obecności wiązań nienasyconych – zdolnej do schnięcia na powietrzu.

Żywice gliptalowe znalazły zastosowanie jako żywice lakiernicze, przy czym utwardzanie następuje po naniesieniu powłoki. Inne zastosowania gliptali obejmują: produkcję lakierów ochronnych i izolacyjnych, materiałów do plastyfikacji i modyfikacji lakierów nitrocelulozowych, fenolowo-formaldehydowych itp.

2.3. Żywice poliestrowe nienasycone

Poliestry nienasycone są oligomerycznymi polimerami otrzymywanymi w reakcji polikondensacji nienasyconych kwasów dikarboksyłowych z glikolami. Ze względów ekonomicznych do syntez stosuje się na ogół bezwodnik maleinowy. Jako składniki glikolowe stosuje się najczęściej glikol propylenowy, etylenowy lub epichlorohydrynę gliceryny. Poliestry nienasycone można również otrzymywać na drodze polimeryzacji rodnikowej np. estrów allilowych kwasów wielokarboksyłowych.

O właściwościach poliestrów nienasyconych decyduje liczba i położenie wiązań podwójnych w makrocząsteczce. Masę cząsteczkową, liczbę wiązań podwójnych oraz gęstość usieciowania poliestru reguluje się dodatkiem do mieszaniny reakcyjnej kwasu monokarboksyłowego oraz nasyconych kwasów dikarboksyłowych. Otrzymuje się wtedy kopoliestry nienasycone, w których obok reszt pochodzących od kwasu maleinowego znajdują się także reszty innych kwasów dikarboksyłowych (np. adypinowego, sebacynowego i ftalowego). Obecność w makrocząsteczce tych ostatnich powoduje zwiększenie

elastyczności polimeru, zmniejszając jednocześnie gęstość usieciowania. Największą elastycznością charakteryzują się poliestry zawierające w cząsteczce dwa terminalne wiązania podwójne.

Polikondensację prowadzi się w stopie lub w środowisku rozpuszczalników tworzących mieszaniny azeotropowe z wydzielającą się w procesie wodą. Przebieg polikondensacji kontroluje się na podstawie zmian liczby miejsc kwasowych mieszaniny reakcyjnej. W końcowym etapie reakcji proces prowadzi się pod zmniejszonym ciśnieniem w celu oddestylowania wody lub rozpuszczalnika. Otrzymany stop poliestru chłodzi się i miesza ze styrenem (kopolimeryzacja, na skutek której omawiane nienasycone żywice alkidowe przechodzą w nietopliwe i nierozpuszczalne produkty o budowie przestrzennej).

Nienasycone żywice poliestrowe stosuje się w budownictwie, transporcie, przemyśle okrętowym, przemyśle chemicznym, w elektrotechnice itp.

3. Wykonanie ćwiczenia

Odczynniki:

Bezwodnik ftalowy 74 g

Gliceryna 31 g

Aceton (do czyszczenia szkła z resztek utworzonego produktu)

Podstawowy sprzęt laboratoryjny:

Płyta grzejna z regulacją temperatury

Mieszadło mechaniczne + pręt mieszający

Statyw + łączniki + łapy

Łaźnia olejowa (krystalizator + olej silikonowy)

Kolba kulista płaskodenna o pojemności 250 cm³

Pokrywa tekturowa lub teflonowa na kolbę

Bagietka szklana, szkiełko zegarkowe

Termometr (skala do 300°C)

Zlewka o pojemności 250 cm³ + łyżka do odważenia bezwodnika ftalowego

Folia aluminiowa

Korytko, np. tekturowe lub ceramiczne (wyłożone folią aluminiową) do wylania żywicy

Rękawice termiczne ochronne

Przebieg ćwiczenia

W ćwiczeniu wykorzystuje się kolbę kulistą płaskodenną o pojemności 250 cm³ zaopatrzoną w mieszadło mechaniczne. Bezpośrednio do kolby odważa się na wadze półtechnicznej 31 g gliceryny (przy wykorzystaniu bagietki). Kolbę tę umieszcza się następnie w łaźni olejowej, zaopatruje w płytkę teflonową i mieszadło mechaniczne ze stalowym prętem. Do zlewki odważa się 74 g bezwodnika ftalowego i zlewkę nakrywa się szkiełkiem zegarkowym. Uruchamia się mieszadło mechaniczne ustawiając prędkość obrotów na najniższą wartość. Temperaturę łaźni olejowej podnosi się stopniowo w ciągu ok. 40 minut, aż do chwili osiągnięcia temperatury 160°C. Jednocześnie do kolby wprowadza się łyżeczką małe porcje bezwodnika ftalowego (należy uważać, aby płatki bezwodnika nie dostały się do łaźni olejowej). Temperaturę 160°C utrzymuje się przez ok. 15 min, a następnie stopniowo podnosi się do wartości ok. 180-190°C. Następnie co 5 min z kolby pobiera się próbki produktu. W tym celu w kolbie zanurza się bagietkę szklaną i pobiera kroplę ciekłej, klarownej mieszaniny oraz nakłada na fragment folii aluminiowej. Jeśli po ostygnięciu, co trwa 1-2 min, kropelka jeszcze lepi się do palców oznacza to, że żywica gliptalowa znajduje się jeszcze w stadium polikondensacji „A”. Częste pobieranie próbek ma na celu otrzymanie żywicy w pożądanym stanie polikondensacji „B”. Reakcja jest ukończona wówczas, gdy próbka żywicy po ochłodzeniu daje twardy i kruchy produkt. Uzyskaną masę wlewa się do płaskiego naczynia (rynienka, korytko) wyłożonego folią aluminiową (użyty fragment folii zważyć, a wynik zanotować w protokole) i czeka do zastygnięcia. Otrzymuje się 80-90 g produktu w postaci twardej kruchej masy.

Uwagi:

1. Przystąpienie do wykonania ćwiczenia wymaga zapoznania się z kartami charakterystyk substancji.
2. Podczas prowadzenia procesu polikondensacji nie dopuścić do przekroczenia temp. 200°C - żywica przechodzi wówczas w stadium polikondensacji „C” (staje się nietopliwa i zupełnie nierozpuszczalna).
3. Po przelaniu masy do formy ochłodzoną kolbę, pręt mieszający oraz bagietkę natychmiast umyć, wykorzystując w tym celu szczotkę i gąbkę umieszczone w szafce. Do usuwania resztek produktu należy użyć acetonu.

Literatura:

1. Jan Pielichowski, Andrzej Puszyński „Preparatyka polimerów” WNT, Kraków 2005.

2. Jan Pielichowski, Andrzej Puszyński „Technologia tworzyw sztucznych”WNT, Warszawa 2003.
3. Włodzimierz Szlezyngier „Tworzywa sztuczne” OW Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1996.