

Ćwiczenie: „Synteza termoplastycznych elastomerów estrowo-eterowych”

1 Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wykonanie elastomeru termoplastycznego estrowo-eterowego zawierającego 50% wag. segmentów giętkich.

2 Określenie podstawowych zagadnień

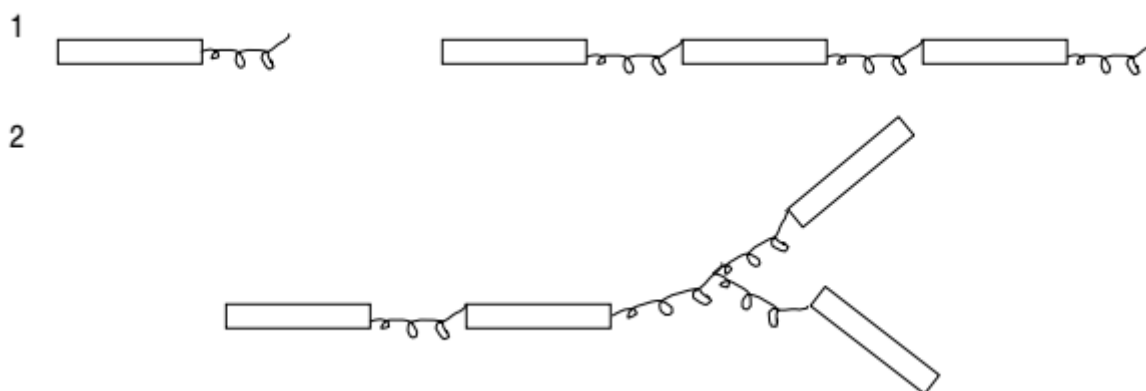
Zaobserwowane w ostatnich latach zwiększające się zainteresowanie mieszaninami polimerów związane jest z tańszym sposobem ich otrzymywania niż synteza nowych polimerów. Szczególną uwagę kieruje się na układy o ograniczonej mieszalności, w których występuje kilka faz. Do grupy tej zalicza się wiele materiałów polimerowych, mających duże znaczenie techniczne. Takimi polimerami są między innymi elastomery termoplastyczne (TPE) [1]. Są one wykorzystywane m.in. w elektronice, motoryzacji, medycynie i sporcie.

Elastomerami termoplastycznymi przyjęto nazywać takie materiały polimerowe, w których na skutek separacji fazowej wyodrębniają się dwie fazy: miękka (elastyczna) i twarda, o dwóch wartościach temperatury przemian fazowych (T_{g1} , T_{g2} lub T_g , T_m) wyznaczających szerokie plateau elastyczności - podobnie jak w gumie, które można przetwarzać metodami analogicznymi jak tworzywa termoplastyczne. O właściwościach TPE decyduje [2]:

- specyficzna struktura fazowa,
- termiczna odtwarzalność struktury w cyklach ogrzewanie-chłodzenie,
- użytkowe cechy mechaniczne
- właściwości przetwórcze (możliwość wielokrotnego przechodzenia ze stanu stałego do ciekłego).

Do grupy elastomerów termoplastycznych zaliczamy część kopolimerów blokowych.

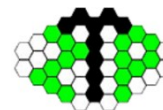
Charakteryzują się one doskonałymi parametrami użytkowymi, dobrymi właściwościami przetwórczymi oraz łatwością recyklingu. Jest to wynikiem specyficznej budowy molekularnej i struktury fazowej, a dodatkowo mogą być polepszone przez obróbkę mechaniczno-termiczną. Kopolimery blokowe o właściwościach elastotermoplastycznych mogą mieć budowę liniową lub rozgałęzioną (Rysunek 1).



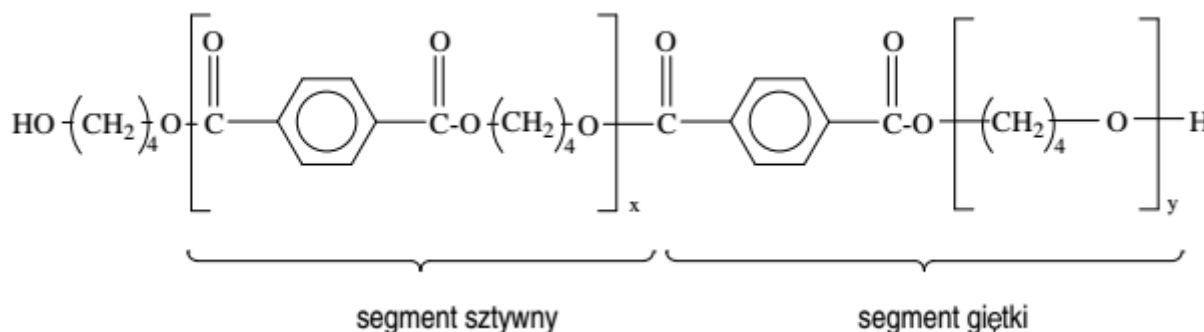
Rysunek 1. Schemat budowy kopolimerów blokowych: 1 – makrocząsteczki liniowe, 2 – makrocząsteczki rozgałęzione.

Ze względu na budowę chemiczną do tej grupy elastomerów termoplastycznych należą:

- Triblokowe kopolimery styrenu
- Multiblokowe kopolimery estrowo-uretanowe i eterowo-uretanowe
- Multiblokowe kopolimery eterowo-amidowe
- Multiblokowe kopolimery eterowo-estrowe



Kopoli(etero-blok-estry) (PEE lub TPE-E) są bardzo ważną grupą elastomerów termoplastycznych o segmentowej budowie makrocząsteczki (Rysunek 2)



Rysunek 2. Ogólny wzór strukturalny PEE.

Łączą one w sobie właściwości elastomerów z typowymi właściwościami tworzyw termoplastycznych, takich jak:

- elastyczność,
- duża udarność,
- odporność na warunki atmosferyczne,
- odporność na chemikalia,
- łatwość przetwórstwa,
- możliwość recyklingu

Istnieje wiele doniesień literaturowych na temat otrzymywania, budowy i właściwości PEE [3-5]. Najczęściej wprowadzanym do kopolimeru segmentem sztywnym jest semikrystaliczny poliester, np. poli(tereftalan-butylenu). Jako giętkie segmenty stosuje się polieter: polioksytetrametylen, rzadziej polioksypropylen i polioksyetylen. Udział i rodzaj segmentu sztywnego ma decydujący wpływ na właściwości termiczne i mechaniczne kopolimeru, dlatego w celu uzyskania kopolimeru odpowiadającego wymaganym potrzebom użytkownik przeprowadza się chemiczne modyfikacje segmentu estrowego. Produkcja kopolii(etero-blok-estrów) rozwija się w ostatnich latach dynamicznie i są one przedmiotem intensywnych badań. Wynika to zapewne z ich bardzo dobrych właściwości. PEE znalazł y szerokie zastosowanie w przemyśle transportowym (zderzaki kolejowe, amortyzatory, gąsienice pojazdów śniegowych, wykładziny węży pożarniczych, węże do paliw płynnych; w przemyśle maszynowym (sprzęgła, łożyska, koła zębate, pokrycia kabli, izolatory); w przemyśle obuwniczym (wkładki do butów, wyściółki spodów, obcasy); w przemyśle sportowym (pił ki golfowe, buty i wiązania narciarskie, sprzęt stosowany w sportach zimowych i alpinizmie); w przemyśle włókienniczym (włókna pół plastyczne, folie, żyłki); w przemyśle spożywczym; w medycynie (nici chirurgiczne, kapsuł ki do leków) [6-8].

3 Metody

3.1 Polikondensacja w stanie stopionym

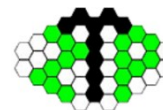
3.1.1 Zakres stosowania metody

Metodę stosuje się do produkcji elastomerów termoplastycznych.

3.1.2 Materiały do syntezy

W syntezie wykorzystuje się następujące substraty:

- tereftalan dimetylu
- 1,4 – butanodiol
- polieter – oligo(1,4-oksytetrametyleno)diole (PTMEG), $M_n=1000\text{g/mol}$



- stabilizator IRGANOX 1010
- octan cynku i kompleks tytanowo-magnezowy jako katalizatory

3.1.3 Opis metody

Do nagrzanego reaktora wprowadza się odważone substraty i uruchamia się mieszadło. Po osiągnięciu odpowiedniej temperatury (po ok. 20min) powinien rozpocząć się proces wymiany estrowej (oddestylowanie metanolu). Temperaturę wsadu podnosi się do ok. 190°C. W tym czasie następuje oddestylowanie ok. 95% metanolu (czas reakcji nie powinien przekroczyć T 120 min). Po zakończeniu estryfikacji należy zmniejszyć obroty mieszadła, otworzyć reaktor i dodać drugą część katalizatora oraz PTMEG ze stabilizatorem. Następnie zamknąć reaktor, podwyższyć temperaturę do 257°C jednocześnie obniżając ciśnienie aż do 0,2 mmHg. Proces ten prowadzi się w atmosferze azotu przy ciągłym mieszaniu. Produktem ubocznym jest butanodiol. W chwili, gdy polimer osiągnie odpowiednią lepkość (ok. 120 min) należy go wytłoczyć z reaktora pod ciśnieniem azotu. Otrzymany produkt w postaci żyłki granuluje się i poddaje dalszym badaniom.

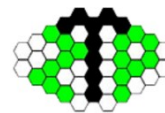
3.1.4 Przyrząd pomiarowy

UWAGA: Reaktor obsługiwany jest tylko przez osobę prowadzącą ćwiczenie.

Synteza elastomerów termoplastycznych prowadzona jest w reaktorze polikondensacyjnym firmy Autoclave Engineers (Pensylwania, USA) o pojemności 1000 cm³ - będącym wyposażeniem laboratorium chemicznego Instytutu Inżynierii Materiałowej ZUT. Reaktor wyposażony jest w mieszadło kotwicowe z możliwością płynnej regulacji obrotów, chłodnice, manometr do pomiaru ciśnienia w reaktorze oraz układy służące do programowanego obniżania ciśnienia, regulacji temperatury i wytłaczania gotowego polimeru. Reaktor współpracuje z chromatografem gazowym, co pozwala na bieżącą analizę przebiegu procesu reakcji. Szczegółowa instrukcja obsługi reaktora stanowi oddzielny dokument.

3.1.5 Wykonanie pomiaru

1. Przed uruchomieniem grzałek reaktora należy odkręcić wodę, aby zapewnić chłodzenie łożyska mieszadła, w przeciwnym wypadku ulegnie ono zniszczeniu.
2. Włączamy grzałki (umieszczone są one na zewnętrznej ścianie reaktora w 3 strefach, każda strefa ogrzewania wyposażona jest w miernik, rejestrator i regulator temperatury), nagrzewamy reaktor do temperatury 150 °C, dokonuj R c nastaw temp.: I strefa- 175 °C; II strefa – 175 °C; III strefa – 230 °C.
3. Odkręcić butle z azotem, sprawdzić drożność chłodnic.
4. Włączyć termostat, ustawić temperaturę na termometrze 90 °C (czeka T ok. 1,5 h).
5. Odważyć potrzebne substraty.
6. Włączyć pompę termostatu w chwili, gdy woda w nim osiągnie nastawioną temperaturę, a reaktor temperaturę 150 °C.
7. Włączyć obieg zimnej wody w chłodnicach, zamknąć dolną chłodnicę.
8. Wprowadzić odważone substraty do reaktora.
9. Włączyć mieszadło, moc mieszadła ustawić początkowo na 30%, po dwóch minutach ustawić na 90 obr./min.
10. Włączyć obieg azotu.
11. W temperaturze ok. 155°C powinna rozpocząć się estryfikacja, podczas której oddestylowuje się metanol.
12. W momencie, gdy intensywność wydzielającego się metanolu znacznie zmniejsza się, dodać drugą część katalizatora (Ti(Obu)₄).
13. Podwyższyć nastawy grzałek strefy I i II do 180 °C.
14. Jeżeli produkt polikondensacji został oddestylowany w 95%, wyłączyć mieszadło.
15. Otworzyć reaktor i dodać PTMEG ze stabilizatorem.
16. Zamknąć reaktor, podwyższyć nastawy temperatur w strefach I, II i III do 257°C.



17. Zamknąć dopływ azotu, wyłączyć termostat i pompę , zamknąć górną chłodnicę.
18. Włączyć mieszadło, nastawić 60 obr./min.
19. Włączyć pompę próżniową.
20. Założyć kolbę na dolną chłodnicę , otworzyć ją.
21. Odkręcić pomiar próżni na manometrze i ustawić ciśnienie na kolumnie sterowniczej 14,7 PSI.
22. Włączyć grzałkę na głowicy do wytłaczania polimeru (temperatura 220°C).
23. Bardzo uważnie kontrolować próżnię w reaktorze: regulacja odbywa się przy pomocy śruby mikrometrycznej; szczelinę na śrubie zwiększać stopniowo w zależności od intensywności wydzielania się produktu ubocznego butanodiolu.
24. Wymienić kolbę z wydzielonym butanodioxem na czystą.
25. Po zauważalnym zmniejszeniu wydzielającego się glikolu, zwiększyć szczelinę dławiącą pompę aż do przejścia na regulację próżni głównym zaworem.
26. W chwili przejścia na pełne pompowanie zakręcić pomiar próżni na manometrze.
27. Jeżeli ciśnienie w reaktorze osiągnęło poziom 0,2-0,3 mmHg, a moment charakteryzujący lepkość tworzywa osiągnął wartość 0,3 należy wyłączyć mieszadło i strefę grzania.
28. Odczeka j 5 minut, aż polimer spłynie ze ścianek wewnątrz reaktora.
29. Wyłączyć pompę próżniową , wyrównać ciśnienie w reaktorze, odkręcić dopływ azotu.
30. Wytłoczyć otrzymany polimer pod ciśnieniem 0,2 MPa.

4 Opracowanie wyników

Po wykonaniu ćwiczenia student powinien przedstawić sprawozdanie w formie pisemnej, które powinno zawierać ilość i rodzaj substratów użytych do syntezy oraz opis przebiegu ćwiczenia.

5 Literatura

- 1 Rosłaniec Z., Układy polimerowe o właściwościach elastotermoplastycznych, Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej Nr 503, Wydawnictwo Uczelniane, 1993
- 2 Ukielski R., Elastomery multiblokowe, terpoli(estro-b-etero-b-amidy): synteza, struktura, właściwości, Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej Nr 556, Wydawnictwo Uczelniane, 2000
- 3 Słonecki J., Polimery 1991, 36, 225
- 4 Słonecki J., Polimery 1995, 40, 572
- 5 Słonecki J., Polimery 1996, 41, 31
- 6 Rosłaniec Z., Ratuszyńska H., Polimery 1990, 35, 450
- 7 Rosner T., Wójcikewicz H., „ Włókna sztuczne”, WNT Warszawa 1969
- 8 Ukielski, Dukielski., Wójcikewicz H., Polimery 1981, 26, 455.