

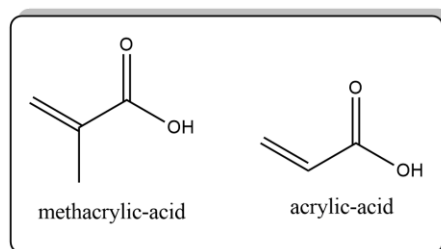
Poliakrilátok és kopolimerjeik

1. Bevezető

Az akrilát polimerek (poliakrilátok) olyan polimercsoportok, amelyet akrilát monomerekből állítanak elő. Ezek a műanyagok rugalmasságuk, átláthatóságuk és törésállóságuk miatt is kiemelkedőek. A metil-, etil- és butil-akrilátokból és metakrilátokból képzett polimerek a legfontosabbak közülük. A polimerek keménysége és oldószerállósága az alkoholrész lánchosszának növelésével csökken. A polimetakrilátoknak magasabb a filmkeménységük, mint a poliakrilátoknak.

2. Monomerek

Akrilátokat iparilag akrilsav észterezésével állítanak elő 99-99,5% tisztaságban. Specifikus akrilátok előállításánál egy kicsit kisebb tisztaságra számíthatunk. Az akril-észterek tiszta, színtelen folyadékok, amelyek alapesetben 15 ± 5 ppm hidrokinon-monometil-éterrel vannak stabilizálva. Ez a stabilizáló anyag kis mennyiségben nem befolyásolja a polimerizáció folyamatát, nem okoz elszíneződést sem, ezért előnyben részesítik a hidrokinonnal szemben. Levegő alatt tárolják a monomereket, hiszen a stabilizáció csak oxigén jelenlétében következik be, ezért az inert atmoszféra nem szükséges. Léteznek olyan esetek is, amikor nagyon mennyiségű stabilizátor szükséges (speciális akrilátok vagy nagy távú szállítás). A poliakrilátokhoz használt stabilizálatlan monomerek nem tárolhatóak néhány hétnél tovább, ez idő alatt is 10°C alatti hőmérsékleten. A stabilizáltak ennél valamivel barátságosabb 20°C alatti hőmérsékleten. Fontos megjegyezni, hogy az akrilsav és a metakrilsav nem tárolhatóak 18°C alatt, mert ezen a hőmérsékleten kristályosodnak és beindul a spontán polimerizáció.^[1]



1. ábra: Metakrilsav és akrilsav szerkezeti képlete.

3. Kopolimerek

Az akrilátok kopolimerizálhatóak olyan vegyületekkel, amelyek megfelelő szubsztituenseket tartalmaznak, így speciális tulajdonságokat lehet elérni, antisztaticitást, térhálósíthatóságot, rugalmasságot, oldhatatlanságok vagy pedig az ellenkezőjét oldhatóságot bizonyos

oldószerekben. A szubsztituensek lehetnek halogének, hidroxil, epoxi vagy N-metilol csoportok is. Az egyértelmű, hogy a hidrofil jelleget növelhetjük, ha akrilsav, akrilamid vagy hidroxil-csoportokat tartalmazó monomereket építünk be. Amennyiben nagy számú akrilsavat építünk be, elérhetünk olyan mértékű hidrofil jelleget, hogy a polimer teljesen feloldódik a vízben.

Erősen térhálósított, vízálló, oldószerálló kötőanyagokat akrilátok akrilsavval, vagy akrilamiddal történő kopolimerizálásával kapnak. A savat tartalmazó kopolimerek cink-oxid alkalmazásával térhálósíthatóak, az amidot tartalmazó kopolimerek pedig pl. urea-formaldehid vagy melamin-formaldehiddel. Keresztkötések jönnek létre, ha N-metiloakrilamidot építünk be a polimerbe, ez vált a térhálósítás legfontosabb eszközévé.^[1]

Ellentétben más gumi típusú polimerekkel, az akrilátoknak nincsenek szén-szén kettős kötéseik. Ellenállnak az öregedésnek, a fénynek, ha jól térhálósítottak a mosásnak és a száraz tisztításnak is, de nem olyan rugalmasak, mint a gumi típusúak.

Az akrilát kopolimerek széles körébe sok anyag tartozik, amelyeknek számos különböző alkalmazásmódja van, ide tartozik pl. autóiipari bevonatok, ragasztók, textíliák, díszítőbevonatok és biomedikai anyagok is. Az elmúlt években jelentős mennyiségű munka történt az akrilát polimerizáció területén.^[6]

4. Termelés

Az akrilátok viszonylag nagyobb erőfeszítés nélkül polimerizálhatóak. Ez annak köszönhető, hogy a karbonil-csoportok mellett közvetlenül vinil-csoport található. Szinte kizárólag gyökös polimerizációval állítják elő, iniciátornak általában peroxidokat használnak. A polimerizáció iniciátora lehet fotokémiai reakció is, gamma sugárzással és elektronnalábbal is be lehet indítani. Az akrilátok polimerizációjának reakcióhője nagyjából 60-80 kJ/mol, ha hatékonyan szeretnénk polimerizálni egyértelmű, hogy ezt a felszabaduló hőmennyiséget el kell vezetni.^[1]

4.1 Emulziós polimerizáció

Az emulziós polimerizáció a legfontosabb ipari eljárás a poliakrilátok és kopolimerjeik előállítására. Nagy molekulatömegű polimerek állíthatóak elő nagy polimerizációs sebességgel. Mivel a viszkozitás viszonylag alacsony marad, így a hőt könnyen eltudjuk vezetni a vizes fázison keresztül. Emulziós polimerizáció során 10^5 - 10^6 molekulatömegű polimerek is készülhetnek. Tűzveszély pedig nincs a gyúlékony oldószerek hiányában.^[1]

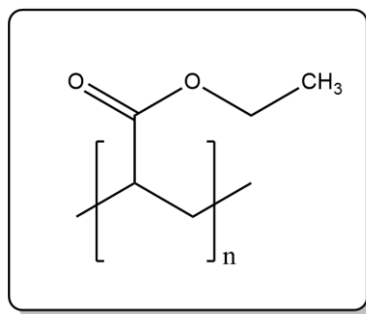
4.2 Szuszpenziós polimerizáció

Néhány akrilátot közöttük a poli(metil-metakrilát)-ot is szuszpenziós polimerizációval állítanak elő. A szuszpenziós polimerizációnál valójában olyan közegben történik a folyamat, amelyben a monomer nem oldódik, ez általában víz. Ún. védőkolloidokkal (vízben oldódó polimerek) diszpergálják a monomer cseppeket apró cseppecskékké. Az eljárás előnye pont az amire a gyökös polimerizációnál szükség lehet, a hő gyors és hatékony elvezetése.^[2]

4.3 Kalanderezés

Hamár bevonatok, fontos megjegyezni a kalanderezés technológiáját. Ez az eljárás vékony fóliák és filmek előállítására alkalmas. A gyártás megszakítás nélkül működhet nagy sebességgel, akár 100 m/perc sebességgel is. PVC feldolgozásra használják, ami nem a mi témánk, de csökkent a PVC felhasználás, így nagy a törekvés arra, hogy más anyagokat is feldolgozzanak ilyen módon, pl. akrilát kopolimereket.^[2]

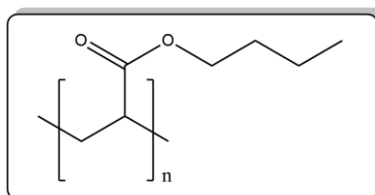
4.4 Poli(etil-akrilát)



2. ábra: Poli(etil-akrilát).

A poli(etil-akrilát) viszonylag népszerű anyag, számos helyen alkalmazható. Jó mechanikai szilárdság, korrózióállóság és rugalmasság jellemző rá. Ezen tulajdonságai lehetővé teszik felhasználását festékekben, ragasztókban, bevonatokban, tömítőanyagokban és más alkalmazási területeken is. Nyilván a polimer előállításához először a monomer előállítása szükséges. Az etil-akrilát előállítása leggyakrabban akrilsav savkatalizált észterezésével történik. De előállítható még acetilénből, szén-monoxidból és etanolból az ún. Reppe-reakcióval.

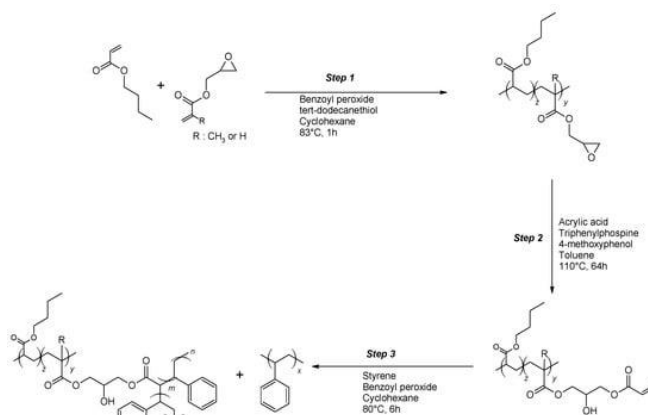
4.5 Poli(butil-akrilát)



3. ábra: Poli(butil-akrilát).

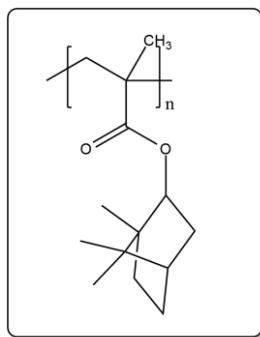
A poli(butil-akrilát) egy szintetikus akrilát polimer, amelyet butil-akrilát monomerből készítenek. Alacsony üvegátmeneti hőmérséklettel rendelkezik, körülbelül -43°C . Sokkal fontosabbak azok a kopolimeriek amelyek butil-akrilátból, és egy vagy több más komonomerből állnak (pl. metil-metakrilát, sztirol, vinil-klorid és butadién). [3]

A poli(butil-akrilát) nyújthatósága nagyon magas, a szakító szilárdsága viszont rendkívül alacsony. A rétegek igazából nem rugalmasak, hanem viszkózus áramlást mutatnak. Szobahőmérsékleten nagyon ragadós. Ragasztók is készülnek belőle akrilnitril, sztirol, vinil-acetát vagy metil-metakrilát kopolimerizációjával (lásd **4. ábra**).



4. ábra: PBA-g-PS és PS szintézis. [4]

4.6 Poli(izobornil-metakrilát)



5. ábra: Poli(izobornil-metakrilát).

Ebben az esetben a kulcsfontosságú kérdés a monomerek tisztítása. Abban az esetben ugyanis, ha elágazó alkil-metakrilátokról van szó, a kiindulási anyag maradéka az elágazó alkohol, ez a fő szennyeződés. Ennek az eltávolítása viszont nehezebb a normál láncú alkoholokhoz képest a stabilitás miatt. Trietil-alumíniummal (TEA) alacsonyabb reakciókészséget mutat, tehát diizobutil-alumínium-hidridet (DIBAH) adnak TEA-hoz és így sikeresebb a tisztítás. [5]

5. Felhasznált irodalom:

- [1] Erich Penzel (2000). "Polyacrylates". *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH
- [2] Pukánszky Béla: Műanyagok
- [3] [https://en.wikipedia.org/wiki/Poly\(butyl_acrylate\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Poly(butyl_acrylate))
- [4] J. Fage, K. Knoll, N. Niessner, O. Carstensen, T. Schulz, F. Malz, M. Döring F. Schönberger, *Poly (Butyl Acrylate)-Graft-Polystyrene Synthesis by Free-Radical Polymerization: Interplay between Structure, Morphology, Mechanical, and Optical Properties*.
- [5] Jian Ming Yu, Philippe Dubois, and Robert Jerome, *Synthesis and Properties of Poly[isobornyl methacrylate (IBMA)-b-butadiene (BD)-b-IBMA] Copolymers: New Thermoplastic Elastomers of a Large Service Temperature Range*.
- [6] WINNACKER-KÜCHLER: *Kémiai Technológia I-II*.