



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM

Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

Műanyag- és Gumiipari Laboratórium

**Térhálós szerkezetű, szűk szemcseméret eloszlású
modell töltőanyagok előállítási lehetőségeinek
vizsgálata**

Készítette: Kárpáti Levente

Témavezető: Pukánszky Béla, Hári József

Tartalomjegyzék

1	Bevezetés	2
2	A téma gyakorlati jelentősége, alkalmazási területek	3
3	A monodiszperz szemcsék előállításának módszerei	5
3.1	Szuszpenziós polimerizáció	6
3.2	Emulziós polimerizáció	6
3.3	Kicsapásos oldat polimerizáció	6
3.4	Diszperziós polimerizáció	7
4	Utó-térhálósítás szemcsekezdő-magos polimerizációval	10
4.1	Szakaszos módszer (Batch method)	10
4.2	Fél-folytonos módszer (Semi-continuous method)	14
4.3	Kétlépcsős diszperziós polimerizáció (Two stage method)	17
4.4	Monomer-abszorpció módszer	19
5	Célkitűzés	20
6	Kísérleti rész	21
6.1	Munkafolyamat leírása	23
7	Eredmények	26
7.1	MMA/PVP arányának hatása	26
7.2	Kétlépcsős diszperziós polimerizáció	28
7.3	Szakaszos szemcsekezdő-magos polimerizáció	32
8	Összefoglalás	40
9	Irodalomjegyzék	41
10	Mellékletek	43

1 Bevezetés

Töltőanyagokat a gumiiparban már a 19. században is felhasználtak a termékek mechanikai tulajdonságainak valamint árának befolyásolására. A 20. században megjelent és máig igen gyorsan fejlődő műanyagiparban is szerepet kaptak ezeket az anyagok. Míg a gumiiparban elsősorban különböző kormokat, addig a műanyag-feldolgozó iparban inkább mészkövet, talkumot és egyéb bányászható ásványokat alkalmaznak. Később – elsősorban a polimerek szilárdságának növelése érdekében – megjelentek a forgalomban a mesterségesen előállított töltőanyagok is (pl. üvegszál, szénszál). A töltőanyag morfológiája és méreteloszlása azonban alapvetően befolyásolhatja a belőle készített kompozit egyes mechanikai tulajdonságait, például szilárdságát, ütésállóságát. Mivel a polimer kompozitok döntő többségét szerkezeti anyagként használjuk fel, annak ismerete, hogy e tulajdonságok hogyan függenek a töltőanyag jellemzőitől komoly gyakorlati jelentőséggel bír. A töltött rendszerek mechanikai tulajdonságainak, tönkremeneteli folyamatainak a töltőanyag szemcseméretétől, szemcseméret eloszlásától való függése azonban nem teljes mértékben ismert. Az iparban használt kereskedelmi társítóanyagok szinte minden esetben széles szemcseméret-eloszlású, gyakran szabálytalan alakú szemcsékből állnak. Így ahhoz, hogy a töltött rendszereket s azok tönkremeneteli folyamatait modellezhessük szükséges egy közel azonos részecskékből álló töltőanyag előállítása.

Gömb alakú monodiszperz szemcsék alakjukból, s szűk méret eloszlásukból következően tökéletesen megfelelnek modelltöltőanyagoknak. Alkalmazásukkal ideális, modell töltött rendszereket állíthatunk elő. Polimer diszperziókat már az 1960-as években is készítettek emulziós és szuszpenziós polimerizációs módszerekkel. Az így előállított szemcséket több különböző iparágban is felhasználták. Ilyen iparágak a festék-és lakkipar, papíripar vagy a poli(vinil-klorid) (PVC) feldolgozó ipar. Idővel a polimer szemcsék előállítási módszerei nagymértékben fejlődtek, az ipari és kutatómunkákban megnövekvő igény kielégítésének érdekében. A felhasználástól függően ma már a szemcsék szerkezetét, morfológiáját és felületét módosítják, hogy nagy hozzáadott értékű, speciális feladatok elvégzésére alkalmas terméket állítsanak elő. A polimer kompozitokban való alkalmazáshoz azonban meg kell oldani, hogy a műanyagba történő bekeverés során ne torzuljon a szemcsék alakja. Kutatási munkánk jelenlegi célja olyan szintézis módszer kidolgozása, amellyel - magas hőmérsékleten (150-200°C) bekövetkező mechanikai igénybevétel mellett is - gömb alakját megőrizni képes térhálós polimer szemcséket állíthatunk elő.

2 A téma gyakorlati jelentősége, alkalmazási területek

Az iparban és kutatási témákban egyaránt megjelennek polimer szemcsék. Ipari felhasználásban többnyire emulziós polimerizációval előállított szemcséket alkalmaznak elsősorban a festék- és lakkiparban, papíriparban, általában bevonatok képzésére. Kutatási munkákban gyakorta hordozókként használják ezeket, de analitikai, gyógyászati célú kutatásokban is megjelenhetnek. Méretkontrollált térhálós polimer szemcséket elsősorban kutatási munkákban, kisebb mennyiségekben használnak, általában analitikai célra. A szemcsék uniformitását kihasználva, azok fizikai folyamatok modellezésére is alkalmasak.

Festék- és lakkipar

A festék- és lakkiparban emulziós polimereket többek között a flexográfiás és gravure típusú festékeknel, tintáknál alkalmaznak. A flexográfiás és gravure típusú festékeket folyékonytintáknak is hívják alacsony viszkozitásuk miatt. Ezeket a típusokat használják rugalmas tasakok, több falú hordtáskák, újságok, karton dobozok nyomtatásához. A festékek specifikus tulajdonságainak biztosításához kulcsfontosságú az emulziós polimer üvegesedési hőmérséklete (T_g), molekula tömege és szemcseméret eloszlása. A 20-200 nm átmérőjű sztírol-akrilát polimer szemcséket a pigment diszpergálására alkalmazzák a festékekben. A szemcsék méreteloszlása és a festék szárazanyagtartalma nagyban befolyásolja a festékek viszkozitását. Minél kisebb szemcsék találhatók a festékben annál kisebb viszkozitás érhető el, ami a festék könnyebb felvitelét segíti elő [1]. Az alacsonyabb T_g -jú emulziós polimer jobb filmkialakítást biztosít, továbbá a kialakult film rugalmas, zsír- és vízhatlan tulajdonságú, porózus felületekhez jobban tapad. A magas T_g -jú emulziós polimerek pedig keményebb, fényesebb felületű, gyorsabban száradó filmeket alakítanak ki [2].

Kromatográfiás töltet

Kromatográfiában HPLC (nagy nyomású folyadék kromatográfia) kolonnák tölteteként alkalmaznak monodiszperz polimer szemcséket. Régebben szuszpenziós polimerizációval előállított részecskéket használtak töltetként, de azok széles szemcseméret eloszlása nagyban befolyásolta a kolonna tulajdonságait. A széles szemcseméret-eloszlás hatással van a nyomásesésre, a minta eloszlására és az oszlop áteresztő képességére. Az oszlop töltése során a széles szemcseméret eloszlású töltet szegregálódhat, a töltet sűrűsége helytől függő lesz. A sűrűségbeli különbségek nyomás- és permeabilitásbeli változásokat okozhatnak. Ezen probléma megoldására kezdtek el monodiszperz szemcséket alkalmazni töltetként. A vizsgálandó analátnak megfelelően a szemcsék morfológiáját, felületi funkciós csoportjait módosíthatják. Az oszlopban alkalmazott nagy nyomás elviselésére elengedhetetlen a nagy

mechanikai ellenállású térhálós szemcsék használata. A megfelelő morfológia kialakításához gyakorta héj-mag típusú szemcséket állítanak elő.[3][4]

Részecske bázisú immunoassay

Manapság a gyakorlatban az immunoassay-hez előre gyártott, a felületükön enzimekkel bevont tálakat alkalmaznak. Ezek az eszközök jobbára csak egyszer használhatóak és drágák. Részecske bázisú immunoassay-ben az eddigi gyakorlatban alkalmazott technikákkal ellentétben az antitestek polimer részecskék felületéhez kötve találhatók. Polimer részecskékhez rögzítve az antitestek a minta teljes térfogatában, míg a tálakban csak annak felületén lehetnek jelen. A vizsgálandó analátnak megfelelően az alkalmazott antitestek s az azokból származó analitikai jel is változik. Immunoassay vizsgálatokhoz gyakorta alkalmaznak UV-VIS, fluoreszcencia és más fény-abszorpciós méréseket. A vizsgálati módszerek alapvetően kalibrációs technikák, amelyben egy koncentrációsor alapján határozzák meg az analát koncentrációját. A polimer szemcséket elsősorban az immunometrikus (szendvics) módszernél alkalmazzák. Ennek lényege, hogy a szemcséken rögzített antitestekhez a vizsgálandó molekulák egy adott aktív zónában kötődnek. Ezt követően a rendszerhez egy másik jelölt antitestet adnak, ami az analáthoz kapcsolódik. A megkötődött, jelölt antitestek mennyiségével arányos analitikai jel alapján juthatunk mennyiségi információhoz. Áramlási citometriával lehetséges a polimer szemcsék egyéni vizsgálata is. A polimer szemcséket egy kapillárison keresztül vezetik át amire egy mérőcellát helyeztek el. Ennek köszönhetően a mérőcella a szemcsékről egyéni információt ad [4].

Mikromechanikai deformációs folyamatok vizsgálata akusztikus emisszióval

Töltött rendszerek, kompozitok mikromechanikai deformációs folyamatainak jellemzéséhez egy lehetséges mód az akusztikus emisszió. Egy heterogén rendszer mechanikai igénybevétele során megjelenő mikromechanikai deformációs folyamatokban a heterogenitás körül kialakult lokális feszültség maximum a hirtelen térfogatváltozással járó folyamat hatására megszűnik és energia szabadul fel, ami elasztikus hullámként (hang) a vizsgált testen végig fut. Ezt a – tárolt energiával arányos – mechanikai hullámot érzékelhetjük egy piezoelektromos szenzorral, amely egy-egy eseményt jellemez. Ezt kihasználva a test tönkremenetele közben figyelemmel kísérhetjük a mikromechanikai deformációs mechanizmusok bekövetkezését a deformáció függvényében. A mikromechanikai deformációs folyamatok jellege nagyban függ a töltőanyag alaki tényezőjétől, a töltőanyag és a mátrix közötti felületi kölcsönhatásoktól, az alkalmazott töltőanyag mennyiségétől és a kialakult szerkezettől. Polipropilén mátrixú poli(metil-metakrilát) (PP/PMMA) modell kompozit akusztikus emissziós vizsgálatából

egyértelműen meg lehetett állapítani a töltőanyag szemcsék mátrixtól való elválásához szükséges kritikus feszültségét. A szűk szemcseméret eloszlásnak köszönhetően a mért jel szűk feszültségintervallumban mutatott jelentős mennyiségi és intenzitásbeli különbsége, lehetővé tette a deformációs folyamatok elválasztását. A próbatestek kismértékű nyúlásánál a minták elasztikusan viselkedtek, majd a töltőanyagyszemcsék elváltak a mátrixtól igen kis deformációs intervallumban, amit a mátrix további elasztikus deformációja követett.[5]

A polimer szemcsék lehetséges alkalmazásainak rövid bemutatásából jól látható, hogy számos ipari és tudományos területen megjelennek, de a velük szemben támasztott minőségi követelmények (alapanyag, méret, eloszlás, felületi minőség stb.) széles határok között mozognak. A kívánt tulajdonságok kombinációval rendelkező szemcsék előállítására több módszert is közöltek már az irodalomban. Ezek összefoglalásának szentelem a következő fejezetet.

3 A monodiszperz szemcsék előállításának módszerei

Monodiszperz polimer szemcsék előállítására több módszer ismeretes a szakirodalomban. Ezek az eljárások alapvetően a monomer, az iniciátor és az oldószer oldódási viszonyaiban különböznek. A módszerek – a kivitelezési különbségeiktől eltekintve – reakció-kinetikailag hasonlóak. Minden esetben gyökös polimerizációval valósulnak meg és vagy már a reakció kezdetétől, vagy egy bizonyos átalakulási fokot követően heterogén rendszer alakul ki. A polimerizációhoz vinil-monomereket használnak, az esetek döntő többségében metil-metakrilátot vagy sztírolt. A gyökös polimerizáció jellegzetességi közé tartozik a nagy molekulatömegű kész polimer gyors megjelenése a reakcióelegyben. A reakció aktív centrumait az iniciátor molekulákból képződött elemi gyökök hozzák létre. Az elemi gyökök reagálhatnak a reakcióelegy bármely komponensével. A monomerrel reagálva makrogyököket, majd a láncletörő lépéseket követően kész polimer molekulákat hoznak létre. A reakciók gyökös jellege miatt, az inert atmoszféra használata elengedhetetlen. A következőkben részletezett módszerekkel előállítható szemcsék mérete, méreteloszlása, alakja, illetve morfológiája eltér. A módszerek jellemző paramétereinek változtatásával – a reakcióelegy összetétele, a hőmérséklet és egyéb technológiai sajátosságok – az előbb említett tulajdonságokat befolyásolni lehet.

3.1 Szuszpenziós polimerizáció

Szuszenziós polimerizáció esetén a rendszer monomerben oldódó iniciátorból, és az oldószerben nem oldódó monomerből, illetve felületaktív anyagból áll. A szuszpenzióban a monomercseppek méretét a felületaktív anyag mennyisége és minősége, illetve a kevertetés sebessége is meghatározza. A felületaktív anyag koncentrációjának, továbbá a kevertetési sebességnövelésével a szemcsék mérete csökken. A polimerizációs reakció a rendszerben diszpergált 0,1-5 mm-es monomer cseppekben megy végbe tömbi módon. Ezzel a módszerrel jellemzően széles szemcseméret eloszlású terméket kapunk. Bár monodiszperz szemcsék szuszpenziós előállítására vonatkozó példát is találhatunk az irodalomban, de más módszerekkel jelentősen egyszerűbb a probléma megoldása. [6]

3.2 Emulziós polimerizáció

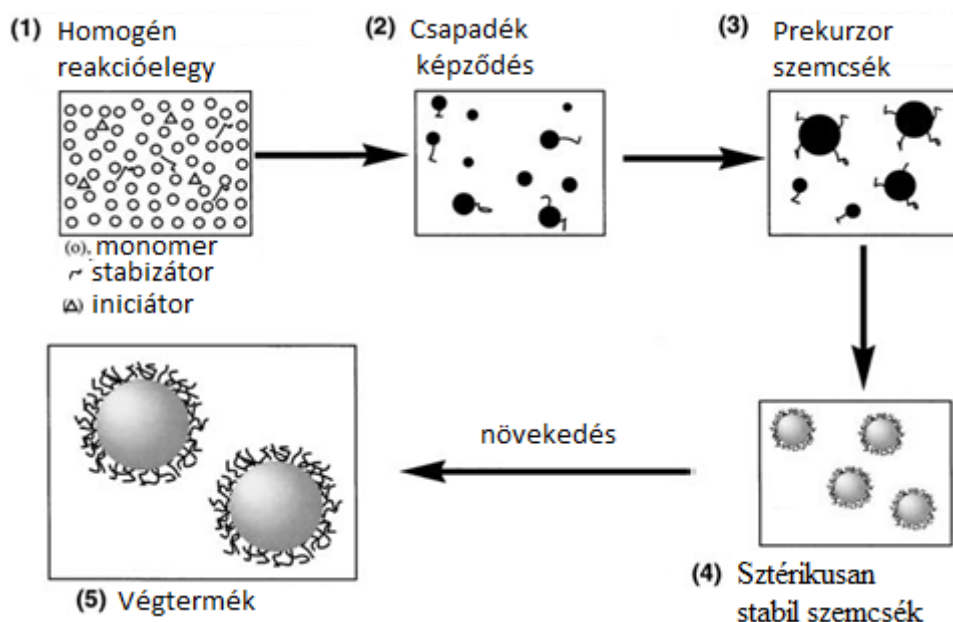
Emulziós polimerizáció esetén a rendszer monomerben nem oldódó iniciátorból és az oldószerben nem oldódó monomerből, illetve felületaktív anyag/anyagokból áll. A reakcióknál használt felületaktív anyagok a monomercseppek emulgeálásával alakítják ki az emulziós jelleget, a monomer cseppek diszpergáltságától függően fog változni a majdani termék szemcseméret eloszlása. Kolloidikailag stabil emulzió előállítása szükséges a monomercseppek koagulálásának elkerülésére. Általában 1 μm -nél kisebb szemcsék keletkeznek. A reakció sebességét nagyban befolyásolja az iniciátornak az oldószerből a monomercseppekbe való bediffundálása. Monodiszperz szemcséket általában ionos felületaktívanyag-kombináció felhasználásával vagy nem ionos, alacsony koncentrációjú felületaktív anyag segítségével állítják elő [7].

3.3 Kicsapásos oldat polimerizáció

Kicsapásos polimerizáció esetén a reakció elegy monomerben és oldószerben is oldódó iniciátorból és az oldószerben oldódó monomerből áll, felületaktív anyag/anyagokat nem tartalmaz. A képződő polimer is oldódik a reakció közegben, tehát polimerizáció során a rendszer mindvégig homogén. A reakció leállítását követően az elegyet – egy a polimert rosszul oldó – folyadékba vezetik és polimer csapadék képződik. A felületaktív anyagok hiányában a monodiszperz szemcsék előállítása, kialakulása nagyban függ a kicsapás kivitelezési módjától [8], ezért ezzel a módszerrel általában körülményesen lehet monodiszperz terméket elérni.

3.4 Diszperziós polimerizáció

Diszperziós polimerizáció esetén a reakció elegy monomerben és oldószerben is oldódó iniciátorból és az oldószerben oldódó monomerből, illetve felületaktív anyag/anyagokból áll. A reakcióelegy egy kezdetben homogén oldat (hasonlóan az oldat polimerizációhoz), amelyben idővel polimer csapadék jelenik meg. Az iniciálást követően keletkező makrogyökök, ha egy kritikus lánchosszt elérnek, akkor csapadékot képeznek. A csapadék megjelenését követően a felületaktív anyag a kicsapódott polimer láncokat körülveszi, és kis gömb alakú szemcsék keletkeznek. Az így létrejött szemcsék a monomer elfogyásáig növekednek [9]. A kialakult szemcsék méretét, méreteloszlását egy adott monomerre tekintve az oldószer típusa, a felületaktív anyag minősége és mennyisége, a monomer koncentrációja és a hőmérséklet is meghatározza. Diszperziós polimerizációs rendszerekben gyakorta alkalmaznak oldószer elegyeket, melyek összetételének optimalizálásával a polimer/makrogyök láncok oldhatóságát befolyásolják, ami közvetlenül a szemcseméretet is befolyásolja. A felületaktív anyagnak általában nem ionos polimert alkalmaznak melynek molekula-tömegével s koncentrációjával lehet befolyásolni a szemcsék méretét. A monomerkoncentráció függvényében minimumos összefüggés van szemcseméretben irodalmi adatok alapján [11]. A stabilizátor koncentrációjának növekedésével szemcseméret csökkenés figyelhető meg, ha a stabilizátor koncentrációja állandó.[10][11]



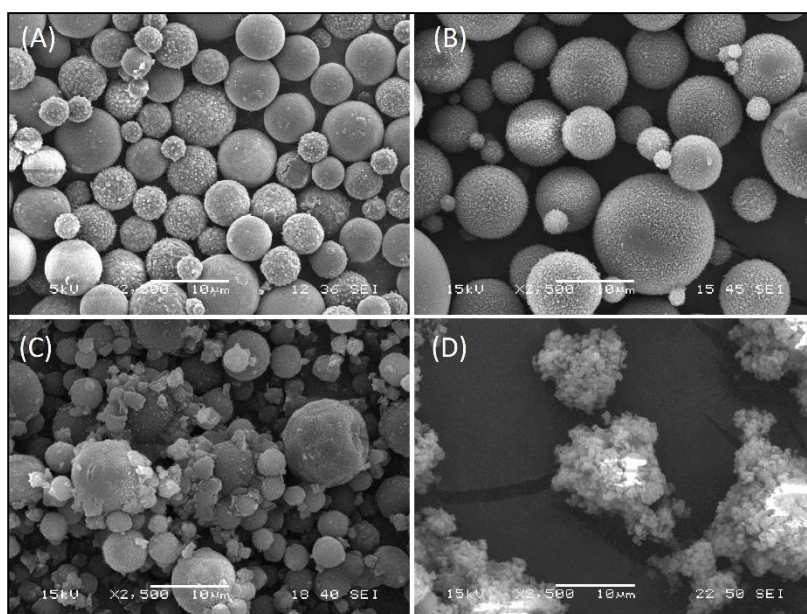
3-1. ábra

A diszperziós polimerizáció szemcse növekedési modellje [12]

Diszperziós polimerizációval polimer szemcséket 1-15 μm közötti tartományban lehet előállítani, szűk szemcseméret eloszlással. A reakciók – sok komponensük ellenére –

viszonylag könnyen kivitelezhetőek és jól kontrollálhatóak. Mivel a termék szemcseméretének befolyásolása számos reakció paraméter változtatásán keresztül széles határok között lehetséges, az eddigiekben tárgyalt módszerekhez képest a diszperziós polimerizáció tűnik a legalkalmasabbnak az 1 μ m és annál nagyobb átmérőjű monodiszperz töltőanyagok előállítására.

A modell töltőanyagként felhasználható szemcséknek azonban magas hőmérsékleten is megfelelő mechanikai stabilitással kell rendelkeznie. Ezt a polimer szemcsék térhálósításával tudjuk biztosítani. Diszperziós polimerizációval viszonylag könnyen állíthatunk elő monodiszperz polimer szemcséket. De, ha ugyan ezzel a technikával térhálós szemcséket akarunk előállítani a monodiszperzitás megőrzése mellett, akkor problémába ütközünk. Korábbi munkám [13] és a szakirodalomban olvasottak alapján ebben az esetben a szemcsék deformálódása, összepolimerizálása következik be és szekunder szemcsék jelenhetnek meg már igen kismennyiségű térhálósító ágens jelenlétében is (3-2. ábra) [14][15].



3-2. ábra

*Diszperziós polimerizációval előállított PMMA szemcsék [13]
0% (A), 0,1% (B), 0,2% (C) és 0,4% (D) etilénlikol-dimetakrilát (EGDMA) térhálósító
tartalom esetén*

Mindezen hibák, problémák okozója a térhálósító ágens jelenléte a nukleáció során. A szemcsék deformálódása, illetve szekunder szemcsék megjelenése kisebb térhálósító koncentrációnál figyelhetőek meg. Ki-Chang Lee és Sang-Yun Lee magyarázata alapján a szemcse-deformáció a térhálósító szemcsebeli inhomogén eloszlásából következő egyenetlen térháló-sűrűségnek köszönhető, ami miatt a szemcsék nem képesek minden irányban egyformán a monomertől duzzadni, e miatt növekedni sem [14]. A szekunder szemcsék

megjelenése kolloid jelenség. Ha a reakció elegyben lévő monomer egy adott telítési koncentrációt elér vagy meghalad, a polimerizációban keletkező láncok nem a meglévő szemcsék felületére adszorbeálódnak, hanem újabb – szekunder – szemcséket fognak kialakítani. Nagyobb mennyiségű térhálósító jelenléte miatt a reakció elegyben gél fázis jelenik meg, amiben a már növekedésben lévő primer és szekunder szemcsék is beleágyazódnak. Ez esetben a reakció terméke több primer és szekunder szemcséből, s az azokat összekötő géles fázisból álló polimer részecskékből áll. A diszperziós polimerizációs reakció szemcse-nukleációs fázisa igen érzékeny, amit az előbbieken részleteztettek szerint a térhálósító nagyban befolyásolhat [20]. Ebből következőleg el kell kerülni, hogy a térhálósító ágens jelen legyen a nukleációs fázisban. Ennek a megoldására számos mód található az irodalomban. Mindezek fényében elmondható, hogy diszperziós polimerizációval monodiszperz térhálós polimer szemcséket egy lépésben nem lehetséges előállítani.

A diszperziós polimerizációval előállított szemcséket gyakorta módosítják, tovább reagáltatják. Ezt nevezzük szemcsekezdő-magos polimerizációnak. A reakció során a szemcséket egy bizonyos funkcióval, tulajdonsággal látják el, esetlegesen csak növelik azok méretét. Szemcsekezdő magos polimerizációban bármely, az előbbieken tárgyalt szemcsét alkalmazhatunk magként. Alapvető elgondolás a szemcsekezdő-magos polimerizációban, hogy további monomer, illetve iniciátor adagolással a polimerizációs reakció tovább folytatható, s így akár kopolimer szemcséket is létrehozhatunk. Attól függően, hogy a szemcsékben lévő polimerek elegyednek egymással vagy sem, homogén kopolimer vagy héj-mag szerkezetű szemcséket kaphatunk. A szemcsekezdő-magos polimerizációnál nagy hangsúlyt kell fektetni az utólagosan beadagolt monomer mennyiségére. Ha túlادagoljuk, nem csak a már meglévő szemcsék fognak tovább növekedni, hanem kisebb szekunder szemcsék is megjelenhetnek a reakció során. A keletkező makrogyökök/polimer láncok nem a szemcsék felületére adszorbeálódnak, hanem a túltelítés miatt szekunder szemcsék (újabb mikrofázisok) jelenhetnek meg a reakció elegyben.

A szakirodalomban több megoldás is található szemcsekezdő-magos polimerizációra [16][17][18][19]. Az utó-térhálósítás megvalósításával azonban viszonylag kevés kutató foglalkozott. Ezekben a munkákban gyakorlatilag minden esetben egy mag szuszpenzióhoz adagolják a térhálósító ágenszt és a polimerizáció indításához szükséges iniciátort. Bár az általános séma azonos, a szemcsekezdő-magos utó-térhálósítás több módszer szerint is elvégezhető. Az ezekre vonatkozó szakirodalmi adatokat a következő fejezetben gyűjtöttem össze.

4 Utó-térhálósítás szemcsekezdő-magos polimerizációval

A szakirodalmi adatok könnyebb áttekinthetősége érdekében táblázatba foglaltam a fejezetben bemutatandó módszereket, kiemelve a közöttük lévő legfontosabb különbségeket (4-1 táblázat).

Elnevezés	Térhálósító ágens bemérése	
Szakaszos (Batch)	Szemcsekezdő-mag polimerizációja után	pillanatszerűen egy vagy több adagban
Fél-folytonos (Semi-continuous)		időben elnyújtott egy vagy több adagban
Abszorpció		-
Kétlépcsős (Two-step)	Szemcsekezdő-mag polimerizációja közben	pillanatszerűen/időben elnyújtva és egy vagy több adagban

4-1. táblázat
Utó-térhálósítási módok

4.1 Szakaszos módszer (Batch method)

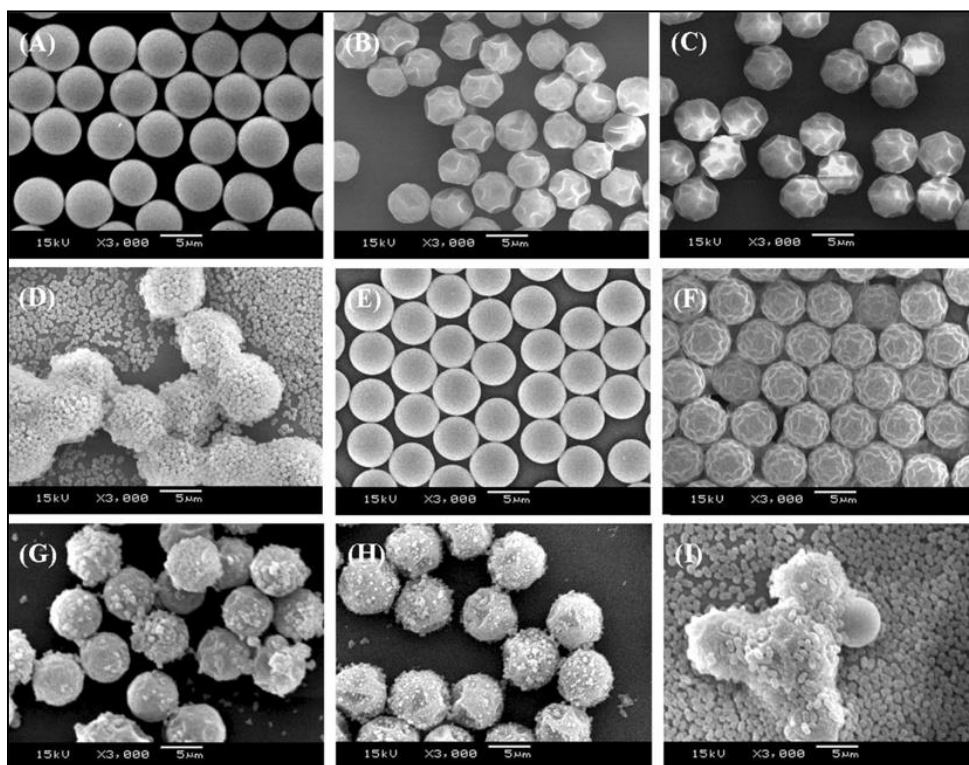
Szakaszos módszer esetén egy (diszperziós polimerizációval) már előre előállított mag-szuszpenziót reagáltatnak tovább. Szakaszossá az teszi ezt a módszert, hogy a térhálósító ágenst pillanatszerűen méri be és nem folyamatosan adagolják. Szakaszos módszernél az iniciátort, a térhálósítót, esetleg további monomert és oldószert adagolnak be a polimer magokat már tartalmazó reaktorba és hagyják reagálni adott hőmérsékleten, meghatározott ideig [14]. További válfaja ennek a módszernek a multi-szakaszos megvalósítás, amelynél a térhálósítót (és a monomert is, ha bemérnek) több, általában két részletben adagolják be. A bemérési időközök és a bemért térhálósító, monomer mennyiségen is változtathatnak ennél a módszernél. További vizsgálati lehetőséget a hőmérséklet és a reakció közege adnak, amelyben az alkohol/víz arányát is változtathatják [14]. A sok vizsgált paraméter miatt gyakran nem egyértelmű az irodalomban, hogy az egyes reakció kivitelezéséhez milyen körülményeket alkalmaztak és ezért azok hatásai sem teljesen egyértelműsíthetők.

A reakcióközeg vizsgálatához használt oldószerek általában metanol és víz, melyek mennyiségét 100/0, 70/30, 60/40 és 50/50 arányokban, míg a térhálósító divinil-benzol (DVB)

menyiségét 3-6 % között változtatták metil- metakrilát (MMA) polimerizációjában [14]. 100/0 esetén csak 3% DVB-nél kaptak monodiszperz sima felületű terméket, a felett szekunder részecskék jelentek meg. 70/30 és 60/40 arányú oldószerben sima felületű monodiszperz terméket már 5% DVB tartalommal is sikerült előállítaniuk. 6% DVB tartalom esetén szemcse-deformáció jelent meg az oldószeraránytól függetlenül [14]. A cikk íróinak magyarázata szerint a víztartalom növelésével a DVB könnyebben bediffundál a polimer szemcsékbe az oldószer megnövekedett polaritása miatt, ezért nem jelennek meg szekunder szemcsék. Az oldószer 50/50 arányú elegyénél a teljes vizsgált intervallumban szekunder szemcsék és összepolimerizálás volt jellemző, elmondásuk alapján a monomer (metil-metakrilát) korlátozottan oldódott a reakció közegben, vagyis fázis szeparáció lépett fel.

A térhálósító hatásának vizsgálatára annak mennyiségét 0%, 5%, 5,5%, 8%, 20% és 100% között változtatták a bemért szemcsekezdő-mag és monomerhez viszonyítva. A reakciókat 70°C vízfürdő hőmérsékleten, 120 rpm fordulatszámon 24 órán át végezték. A reakciók körülményeinek leírásánál nem adták meg a beadagolt MMA mennyiségét és a metanol/víz arányát. 0-5% DVB tartalom mellett sima felületű monodiszperz szarst kaptak, 5,5% DVB jelenlétében már szemcse-deformáció jelent meg. 8% DVB esetén szekunder szemcsék, 20% esetén már összepolimerizálás, szemcse-koaguláció is megjelent. 100% DVB esetén összepolimerizált terméket kaptak [14].

A reakció hőmérséklettől való függését 5°C-os lépésekkel 55-70°C között vizsgálták, míg a térhálósító mennyiségét 6-7-8 % között változtatták. A reakciókat 120 rpm fordulatszámmal 48 óráig végezték. A reakcióhoz – meg nem adott mennyiségben – MMA-t adagoltak. Eredményeikben 6-7% DVB tartalom esetén 55-60°C-on sima felületű monodiszperz szemcséket kaptak, míg e felett szemcse-deformáció jelent meg. 8%-s DVB tartalomnál pedig csak 55°C-n kaptak sima felületű terméket, e felett deformálódott szemcsék, illetve 65°C felett szekunder szemcsék és összepolimerizálás is megjelent [14]. Ki-Chang Lee és Sang-Yun Lee véleménye szerint az alacsonyabb hőmérsékleten az MMA lassabban, egyenletesebben tud bediffundálni a részecskékbe, mivel a térháló-sűrűség jóval homogénebb. A hőmérséklet növekedésével az inhomogenitás növekszik, s ezért jelenik meg a szemcse-deformáció. Elméletüket azonban nem támasztották alá a térháló-sűrűséget vizsgáló mérések eredményeivel (pl. oldószeres duzzasztás).



4-1. ábra

Szemcsekezdő-mag/MMA arányának hatása [14]

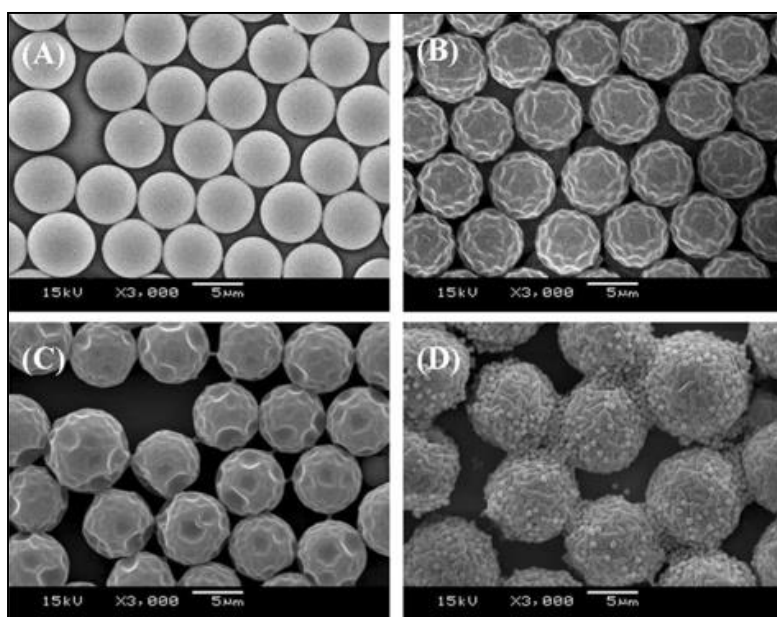
6% EGDMA tartalomnál: 100/0 (A), 100/33 (B), 100/100 (C) és, 100/150 (D) arányoknál, 7% EGDMA tartalomnál 100/0 (E), 8% EGDMA tartalomnál 100/0 (F), 100/33 (G), 100/100 (H) és 100/150 (I) arányoknál

A szemcsekezdő-mag/MMA arányának vizsgálatánál az arányt 100/0, 100/33, 100/100 és 100/150 változtatták 6-8% DVB tartalom mellett. A reakciókat 70°C vízfürdő hőmérsékleten, 120 rpm fordulatszámon 24 órán át végezték. Sima felszínű monodiszperz terméket csak 100/0 arányánál 6-7%-os DVB tartalomnál kaptak, minden más esetben legalább szemcse-deformáció megjelent. 8% DVB tartalom esetén 100/33 és 100/50 arányoknál szekunder szemcsék is megjelentek. 100/150 arányánál a térhálósító mennyiségétől függetlenül szekunder szemcséket és összepolimerizált terméket kaptak [14]. Ezek az eredmények korábbi munkám [13] és az irodalmi adatok [14] alapján nem meglepőek. Ha diszperziós polimerizációval próbálunk egy lépésben térháló szemcséket előállítani mindig megjelenik a szemcsék deformációja, illetve szekunder szemcsék is keletkeznek.

A szemcsekezdő-magos multi-szakaszos módszernél kétszeri, pillanatszerű beadagolással kísérleteztek a térhálósító etilén-glikol-dimetakrilát (EGDMA) mennyiségének függvényében. Ennél a módszernél a cikk íróinak leírása alapján azért alkalmaztak EGDMA-t, mivel annak reakciókészsége közelebb áll a MMA-hoz, mint DVB-é. A 70°C-t elérve adagolták be az EGDMA első részletét, amely 1-3% között változott, majd 5 órával később a második 5-6%

között változó részletet adagolták be. A térhálósító mellett meg nem adott mennyiségben MMA volt jelen a reakcióban. Sima felületű monodiszperz szemcséket csak az 1→5 (első részlet 1%, második részlet 5%, összesen 6% EGDMA-t mértek be) esetben kaptak, a többi esetben 1→6 egyenetlen felület, 2→5 esetben szemcse deformáció, 3→5 esetben pedig szekunder szemcsék és összepolimerizálás jelent meg (4-2. ábra)[14]. A cikk írói az 1→6 típusú bemérésnél a szemcsék felületének érdekes morfológiáját fázis-szeeparációnak tulajdonították. Magyarázatuk szerint a megjelent morfológiai változások a túl nagy térháló-sűrűségnek köszönhetőek. Ki-Chang Lee és Sang-Yun Lee véleménye szerint a reakció korai szakaszában bemért 2-3% EGDMA megakadályozta a MMA behatolását a szemcsékbe, ezért nem tudtak egyenetlenes nőni és deformálódtak, illetve 3%-nál (4-2. ábra) szekunder szemcsék is megjelentek. [14]

Multi-szakaszos módszernél a térhálósító ágens háromszori adagolását is vizsgálták. A kétszeri adagoláshoz hasonlóan az adagokban bemért térhálósító mennyiségét változtatták. A térhálósító adagokat 3 órás közzel adagolták be a reaktorba. A reakciókat 70°C vízfürdő hőmérsékleten, 120 rpm fordulatszámon 24 órán át végezték. Sima felületű monodiszperz szemcséket csak az 1→1→5 típusú adagolásnál értek el. [14]



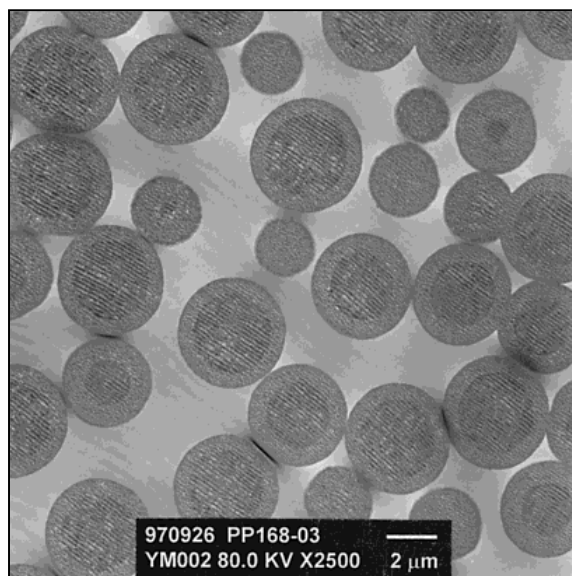
4-2. ábra

Szemcsekezdő-magos multi-szakaszos polimerizáció terméke

1→5 (A), 1→6 (B), 2→5 (C), 3→5 (D) térhálósító adagolás szerint [14]

Bár az előzőekben bemutatott eredményeket publikáló kutatók kísérleti munkája figyelemre méltó, a közleményükből sok esetben zavarosan, vagy egyáltalán nem szűrhetőek ki a reakciók körülményei. Sok esetben nem közölték egyértelműen, hogy milyen paramétereket

alkalmaztak, tartottak állandón. További, meg nem magyarázott különbség volt az egyes reakciók között az eltérő reakció idő. Legtöbb esetben 48 órán át végezték a polimerizációt, de a szakaszos módszernél a térhálósító hatásának vizsgálatánál és a multi-szakaszos módszernél már csak 24 órán át végezték a reakciókat. Ráadásul az egyes módszerekkel előállított szemcséket úgy hasonlították össze, hogy a reakciók során eltérő térhálósítót (EGDMA/DVB) alkalmaztak. Eredményeik jól mutatják a paraméterek változtatásának következményeit a morfológiára, s a szemcseméret eloszlásra nézve, mégis a felületesen közölt reakció-paraméterek nehezítik azok értelmezését. Ki-Chang Lee és Sang-Yun Lee eredményeik magyarázatában a szemcséken belüli térháló-sűrűség inhomogenitásáról beszéltek, de állításaikat mérési eredményekkel nem támasztották alá. A szemcsék duzzasztásával vagy transzmissziós elektron mikroszkópiát (TEM) alkalmazva kimutatható a térháló-sűrűség inhomogenitása a szemcsék kontrasztkülönbsége alapján. Wen-Hui Li és Harald D. H. Stöver egy 2000-ben megjelent cikkükben mutattak be TEM felvételeket héj-mag szerkezetű térhálós polimer szemcsékről. A porózus héj és a tömör mag eltérő szerkezetének köszönhetően azok jól megkülönböztethetőek voltak (4-3. ábra)[3].



4-3. ábra

Gyantába ágyazott poli(divinil-benzol) héj-mag szerkezetű szemcsék transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) felvétele [3]

4.2 Fél-folytonos módszer (Semi-continuous method)

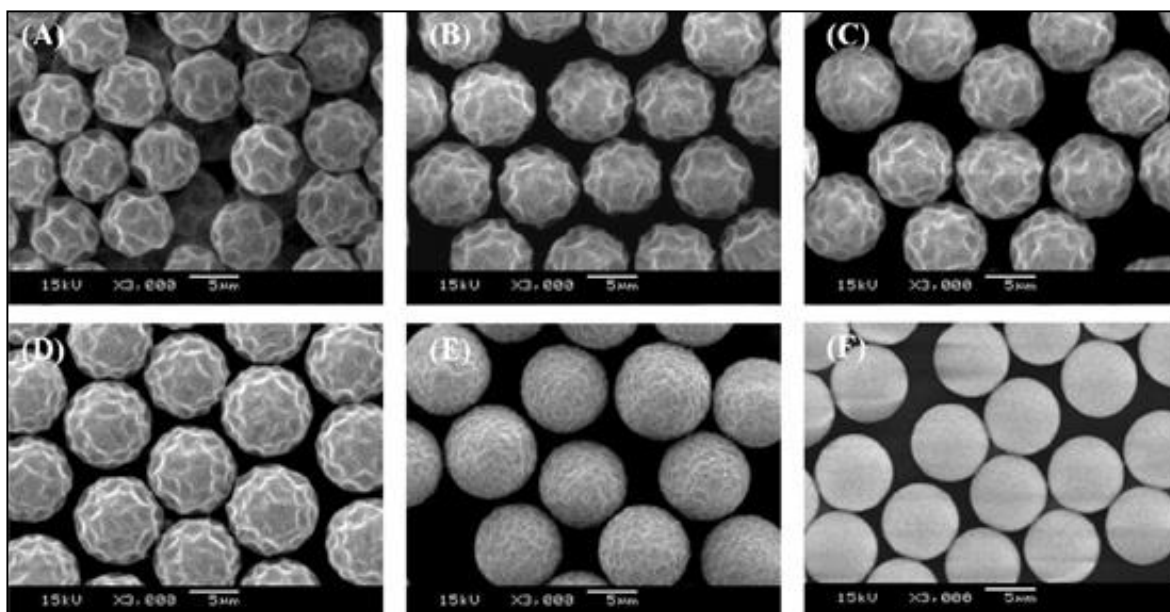
A fél-folytonos módszernél a szakaszos módszerhez hasonlóan diszperziós polimerizációval előre előállított mag-szuszpenziót reagáltatnak tovább. Ebben az esetben a térhálósító ágenszt és iniciátort (néha további monomert is) adott ideig, folyamatosan adagolják be a magokat tartalmazó reaktorba. Itt is megjelenhet a multi jelző, ami a térhálósító és iniciátor több

részletben (időben elnyújtva) történő beadagolását jelenti. A beadagolási időtől, a beadagolt térhálósító továbbá a monomer mennyiségétől függően lehet befolyásolni a reakció termék minőségét. Mindezek mellett hőmérséklet és a reakció közeg (alkohol/víz) összetétele is változtatható. A sok változtatott paraméter miatt, gyakran itt nem egyértelmű, hogy pontosan milyen körülmények között végezték az egyes reakciókat.

A metanol/víz arányának vizsgálatánál azt találták, hogy monodiszperz sima felületű szemcséket 70/30 és 60/40 aránynál 6% DVB tartalom mellett lehet elérni. A szerzők szerint 100/0 aránynál a oldószer kis mértékű polaritása miatt a DVB nem tudott behatolni a szemcsékbe. A reakciókat 70°C vízfürdő hőmérsékleten, 120 rpm fordulatszámon 24 órán át végezték, a térhálósító 6 órán át történő adagolása mellett [15].

A DVB beadagolásának idejét 1-6, illetve 12 óra között, koncentrációját, pedig 6-9 % között változtatták. A reakciókat 70°C vízfürdő hőmérsékleten, 120 rpm fordulatszámon 24 órán át végezték a 70/30 metanol/víz aránnyal. A 4.4 ábrán jól látható, hogy 6% DVB esetén a bemérési idő növelésével a felületi deformáció csökkent. 7% DVB tartalom esetén sima felületű sarzsot már csak 12 órás beadagolással értek el. 8% DVB esetén a beadagolási időtől függetlenül szekunder szemcsék és összepolimerizálás jelent meg. [15]

A hőmérséklet hatását a térhálósító koncentrációjának és annak beadagolási idejének függvényében tanulmányozták. A fűtőfürdő hőmérsékletek 65°C és 70°C között, térhálósító koncentrációját 7-9%, beadagolásának idejét 6 és 12 óra között változtatták. A beadagolási idő és a hőmérséklet optimalizálásával 7-8% DVB tartalom esetén sima felületű monodiszperz terméket tudtak előállítani. 7% DVB jelenlétében 65°C-on 6 óra adagolási idővel sima felületű terméket, míg 70°C-on csak 12 óra beadagolási idővel kaptak sima felületű terméket. 8% DVB tartalom esetén 65°C-on 6 óra beadagolással deformálódott, 12 óra beadagolással már sima felületű terméket állítottak elő. 70°C-on 12 óra beadagolással deformálódott szemcsék keletkeztek. 9% DVB tartalomnál a bemérési időtől függetlenül összepolimerizálódott terméket kaptak [15]. Eredményeikből arra következtethetünk, hogy a lassabb, folyamatosan alacsony koncentrációjú térhálósító ágens beadagolás segít megőrizni a szemcsék sima felületét.



4-4. ábra

Szemcsekezdő-magos fél-folytonos polimerizáció terméke [15]

6% DVB 1 óra (A), 2 óra (B), 3 óra (C), 4 óra (D), 5 óra (E), 6 óra (F) adagolást követően

A szemcsekezdő-mag/MMA arányra vonatkozóan 100/0, 100/33 és 100/100 arányokat vizsgálták a 7-8 % térhálósító tartalom mellett. A reakciókat 70°C vízfürdő hőmérsékleten, 120 rpm fordulatszámon 24 órán át végezték 6 órás beadagolási idővel. Sima felületű monodiszperz terméket csak 100/0 aránynál 7% térhálósító tartalomnál kaptak, minden más vizsgált esetben felületi deformáció jelent meg a szemcséken [15]. Ez nem meglepő, ugyanis korábbi eredményeink bizonyítják [13], hogy az MMA és térhálósító együttes jelenléte a reakcióban deformált szemcsékhez vezet.

A szemcsekezdő-magos multi fél-folytonos módszernél kétszeri beadagolással kísérleteztek a beadagolási idő és a térhálósító etilén-glikol-dimetakrilát (EGDMA) mennyiségének függvényében. Az előző alfejezetben (4.1) részletezettekhez hasonlóan Ki-Chang Lee és Sang-Yun Lee ebben a munkájukban is az EGDMA-t az MMA-hoz közelebb álló reaktivitása miatt alkalmazták. Az EGDMA és DVB okozta lehetséges termékbeli különbségeket nem vizsgálták. A térhálósító első részletének bemérését 70°C-ot elérve kezdték el, ez 1-2% között változott. Azt követően 6 óra elteltével a második részletet adagolták be, 5-7% között változó mennyiségben [15].

A bemutatott eredmények alapján jól látható, hogy a szakaszos módszerhez képest a fél-folytonos módszerrel akár 8% térhálósító tartalmú, sima felületű PMMA szemcséket is elő lehet állítani. Sima felületű szemcsék előállításához Ki-Chang Lee és Sang-Yun Lee eredményei alapján kedvező körülmények az alacsonyabb fűtőfürdő hőmérséklet, a

szemcsekezdő-mag/MMA arány 100/0 értéke, a metanol/víz arány 100/0 és 70/30 értéke. A térhálósító koncentrációjától függően a szakaszos, multi-szakaszos vagy fél-folytonos bemérési módokkal készített termék jelentősen eltérhet. Az alacsony térhálósító ágens koncentráció fenntartása a reakcióban, a sima felületű szemcsék keletkezésének kedvez.

A cikk íróinak a szemcse térháló-sűrűség morfológiára gyakorolt hatásáról szóló magyarázatából kiindulva következik, hogy a térhálósító eltérő módú (szakaszos, fél-folytonos) bemérése szerkezetbeli különbséget okozhat szemcsékben. A szakaszos módszernél inkább a héj-mag típusú szemcsékhez hasonló, viszonylag kisebb térháló-sűrűségű magból és egy nagyobb térháló-sűrűségű héjból álló szemcséket kaphatunk. A fél-folytonos módszernél a térhálósító és a monomer hosszú idejű adagolása egyenletesebb térháló-sűrűséget biztosíthat. Ebből következően a kétféle termék mechanikai tulajdonságai nagyban eltérhetnek.

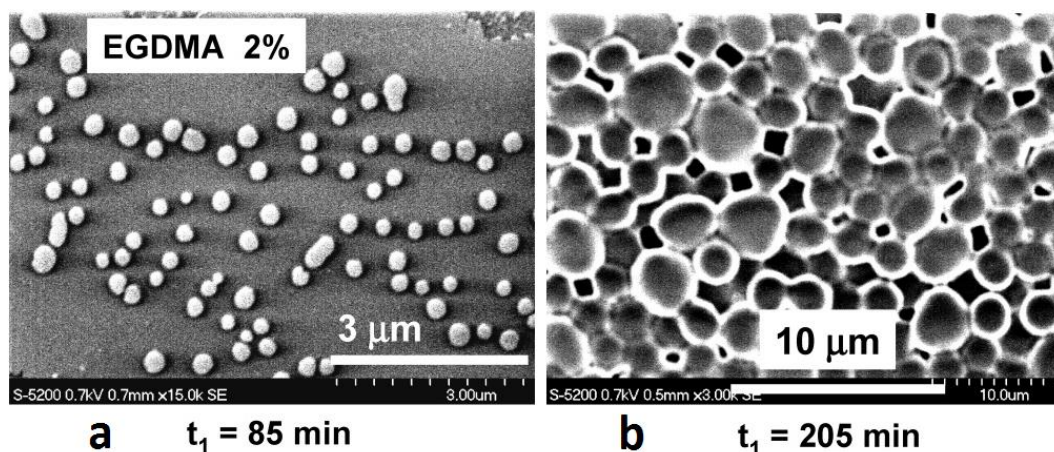
4.3 Kétlépcsős diszperziós polimerizáció (Two stage method)

A kétlépcsős diszperziós polimerizáció a reakció jellegét tekintve szemcse-kezdőmagos reakciónak tekinthető, de ez esetben már a magszemcsék nukleációs fázisát követően beadagolják a térhálósító ágenset. Tehát ennél a módszernél – az előzőektől eltekintve – nem előre elkészített magot alkalmaznak, hanem egy reaktorban, de több lépcsőben végzik a reakciót. Ennél a szintézisnél is alkalmazhatók a szakaszos, multi-szakaszos és fél-folytonos módszereknek megfelelő bemérési módok, attól függően, hogy a térhálósító ágens egy vagy több lépésben pillanatszerűen vagy időben elnyújtva mérjük be. [21]

A reakció kivitelezése során az első lépcsőben a stabilizátor/stabilizátor rendszert, az iniciátort, továbbá az etanol és monomer felét mérik be a reaktorba. Ezt követően adott ideig nitrogén vagy argon gázzal inertizálják a légteret, miközben kevertetik a reakció elegyet. Az inertizálás után kezdik el a reaktor felfűtését egy fűtőfürdővel. A második lépcsőben – a reakció kezdetét követő egy óra leteltével – a térhálósító előmelegített monomeres alkoholos oldatát pillanatszerűen adagolják be a reaktorba. A multi-szakaszos módszer az előbbtől annyiban különbözik, hogy itt egy második adag térhálósítót is adagoltak az első térhálósító részlet beadagolása után 6 órával. Fél-folytonos módszer esetén pedig az indítás után másfél órával kezdik el a térhálósító oldat folyamatos 12 órán át tartó beadagolását. A térhálósító ágensként a szakaszos bemérésnél DVB-t és EGDMA-t is, multi-szakaszosnál és fél-folytonosnál DVB-t alkalmaztak csak. [21]

Szakaszos beadagolásnál sztirol monomer polimerizációjában, a DVB-t (1% sztirolra nézve) a reakció kezdete után egy órával adagolták be. Az addig monodiszperz PS részecskék a térhálósító beadagolását követő másfél óra alatt el kezdtek összepolimerizálni a DVB és EGDMA alkalmazásánál egyaránt. Multi-szakaszos beméréssel sikerült összesen 6% EGDMA-t beadagolni 1→5 módon, a sima felület és a monodiszperzitás megtartása mellett. A második adagot, az első után 6 óra elteltével adagolták be.

Fél-folytonos beadagolásnál a DVB-t a reakció kezdete után másfél órával kezdték el beadagolni, több mint 12 órán keresztül. Ezzel a beadagolási móddal a monodiszperzitás és a szemcsék sima felületének megőrzése mellett már 3% térhálósítót is be tudtak adagolni. [21]



4-5. ábra

Szemcsesztatás vizsgálat

PS a térhálósító beadagolása után 85 perccel (a), illetve 205 perccel (b)[21]

A szemcsenövekedési fázis érzékenységének bemutatására kísérleteket végeztek, a növekedő részecskék stabilitásának vizsgálatával. A térhálósítót a szemcsenövekedési fázis közben adagolták be. A 4.5 ábrán jól látható, hogy a stabil gömb alakú részecskék koagulálódása, összepolimerizálása nagyobb, nem gömb alakú szemcsékké már a beadagolást követően viszonylag gyorsan megjelent. Ebből a kísérletből igen jól látszik a kétlépcsős diszperziós polimerizáció egyik nagy hátránya. Ha nem tudjuk pontosan, hogy mennyi ideig játszódik a nukleációs fázis és túl hamar adagoljuk be a térhálósítót, nagyon könnyen széles eloszlású, vagy összepolimerizált termékhez juthatunk. Továbbá az előbbi két alfejezetben (4.1;4.2) bemutatott módszerekkel szemben a bevitt térhálósító mennyiségét tekintve jóval kisebb mennyiséget lehet problémamentesen bejuttatni a rendszerbe. Előnyeit tekintve pedig elmondható, hogy a reakciók kivitelezése így jóval kevesebb időt vesz igénybe, és környezetkímélőbb.

4.4 Monomer-abszorpciós módszer

A monomer-abszorpciós módszer esetén az előre elkészített magszemcséket adott ideig monomer és térhálósító elegyében duzzasztják. A monomer-abszorpciót etanol/víz elegyben végezték 25°C-on meghatározott ideig. Az abszorpciós fázist követően szakaszos bemérési módnak megfelelően végzik a reakciót. A monomerben duzzasztott szemcsekezdő-mag szuszpenzióhoz sztérikus stabilizátort, iniciátort és oldószert adagoltak. A reakciókat inert atmoszférában végezték. [22]

A monomer abszorpció optimalizálásához az abszorpciós közeg etanol/víz arányát, az abszorpciós időt és a bemért szemcsekezdő-mag/sztirol monomer arányát vizsgálták a kutatók. A paraméterek függvényében jellemezték a polimerizációs terméket. A monomer abszorpciós vizsgálatoknál nem adták meg a bemért térhálósító (DVB) mennyiségét. Az abszorpció leírásánál nem írták le egyértelműen, hogy a szemcsekezdő-magokat közvetlen a diszperziós polimerizáció reakció elegyébe adagolták-e be, vagy tisztították azokat. A reakciók előkészítési és bemérési lépéseit nem írták le egyértelműen.

Az etanol/víz arányát (100/0)-(80/20) arányok között változtatták. A monomer abszorpciót 1 órán át végezték 25°C-on. A teljes vizsgált intervallumban sima felületű monodiszperz terméket kaptak. Monomer abszorpciós lépés nélkül 95/5 aránynál már szekunder szemcsék jelentek meg [22].

Az abszorpciós időt 1-24 óra között vizsgálták. A monomer abszorpciót 95/5 etanol/víz aránnyal végezték 25°C-on, a szemcsekezdő-mag/sztirol arányát nem adták meg. Sima felületű monodiszperz szemcséket 1-3 óra abszorpciós időnél értek el, 6 óra abszorpciós idő felett szekunder szemcsék jelentek meg a termékben. A cikk íróinak magyarázata szerint a sztérikus stabilizátor stabilizálási képessége gyengült a hosszú abszorpciós idő miatt, ezért jelentek meg szekunder szemcsék [22].

A szemcsekezdő-mag/sztirol arányát 100/100, 100/150, 100/200 és 100/300 arányok között változtatták. A monomer abszorpciót a 100/0 etanol víz aránnyal, 25°C-on 1 órán át végezték. Sima felületű monodiszperz szemcséket csak 100/100 aránynál tudtak előállítani, a felett szekunder szemcsék, 100/300 aránynál már összepolimerizálás jelent meg [22]. Ebből az eredményükből következőleg az abszorpciós idő és etanol/víz arány hatásának vizsgálatánál 100/100 szemcsekezdő-mag/sztirol arányt alkalmazták.

A térhálósító hatásának vizsgálatára annak mennyiségét a szemcsekezdő-mag és sztirol mennyiségéhez viszonyítva 10-25% között változtatták. A reakcióhoz 100/0-80/20 etanol/víz

arányt alkalmaztak. A monomer abszorpciót 1 órán át 25°C-n végezték. 10% térhálósító bemérése esetén az etanol/víz arányától függetlenül sima felületű, monodiszperz szemcséket kaptak. 15% térhálósító esetén 100/0 és 95/5 etanol/víz aránynál, 20% térhálósító esetén 100/0 etanol/víz aránynál kaptak sima felületű monodiszperz terméket. Minden más esetben szekunder szemcsék jelentek meg [22].

A hőmérséklet hatásának vizsgálatánál 60°C és 70°C fűtőfürdő hőmérsékletet alkalmaztak. A monomer abszorpciót 1 órán át 25°C-on végezték. A térhálósító mennyiségét a vizsgálatoknál 15-20 % között, a etanol/víz arányát (100/0)-(80/20) között változtatták. A hőmérséklet növelése szűkítette a sima felületű monodiszperz sarzsot adó etanol/víz arány intervallumát. 15% DVB esetén 60°C-on a teljes vizsgált intervallumban, míg 70°C-on csak 100/0 és 95/5 aránynál kaptak sima felületű monodiszperz szemcséket. 20% DVB esetén 60°C-on a (100/0)-(90/10) intervallumban kaptak, míg 70°C-on csak 100/0 aránynál kaptak sima felületű monodiszperz szemcséket.

Monomer abszorpciós módszerrel az előbbieken bemutatottakhoz képest jelentősen nagyobb mennyiségű, akár 20% DVB tartalmú sima felületű szemcséket tudtak előállítani, ami jelentős előrelépés lehet a nagy térháló-sűrűségű polimer szemcsék előállításában. A cikkben megjelent munkából sajnos hiányoznak a 10% térhálósító-tartalom alatti pontok. Ezek bemutatásával a korábbiakban leírt módszerekkel könnyebben lehetne összehasonlítani a monomer abszorpciós technikát.

5 Célkitűzés

A rövid irodalmi áttekintés alapján megállapítható, hogy a diszperziós polimerizációs módszer jól alkalmazható polimer (elsősorban PMMA) szemcsék előállítására, de ezek térhálósításának módjai és körülményei nem teljesen tisztázottak. Enélkül azonban nem képzelhető el a szemcsék modell töltőanyagként való alkalmazása hőre lágyuló műanyagokban. Mindezeket figyelembe véve célul tűztem ki, annak vizsgálatát, hogy diszperziós polimerizációval milyen tartományban állíthatunk elő szemcsekezdő-magokat és ezeket milyen módon térhálósíthatjuk. Munkám során összehasonlítottam két különböző módon kivitelezett térhálósítást és széleskörűen jellemeztem a kapott reakciótermékeket.

6 Kísérleti rész

Jelenlegi kutató munkám BSc szakdolgozatom eredményeinek folytatásaként indult el. Szakdolgozatomban többek között monodiszperz nem térhálós poli(metil-metakrilát) szemcsék diszperziós polimerizációs előállítását befolyásoló tényezőkkel és térhálós PMMA szemcsék előállításával foglalkoztam. Vizsgáltam a hőmérséklet, a monomer tisztítás és a sztérikus stabilizátor koncentrációjának hatását. A hőmérséklet hatásának vizsgálatából kiderült, hogy a szemcseméret eloszlás nagymértékben függ a hőmérséklettől. Alacsonyabb 50°C-os reakció hőmérsékleten szűk, míg 60°C-on széles szemcseméret eloszlás volt a jellemző. A monomer tisztítás hatásának vizsgálata alapján megállapítottam, hogy a szemcseméret eloszlás jellegét nem befolyásolja a monomer tisztítás módja, de a térhálósító ágens tisztításánál elengedhetetlen tömény lúgos, keveréses extrakció alkalmazása. A sztérikus stabilizátorral befolyásolható a polimer részecskék mérete. A térhálósító hatásának vizsgálatából egyértelműen kiderült, hogy az általam alkalmazott receptúra esetén a diszperziós polimerizáció nem alkalmas térhálós monodiszperz PMMA egy lépcsős előállítására.

Rövidítés	Név	Felhasználás
MMA	metil-metakrilát	monomer
EGDMA	etilénglikol-dimetakrilát	térhálósító monomer
PVP	poli(vinilpirolidon)	stabilizátor ($M=46\,000\text{ g/mol}$)
AIBN	2,2'-azobisz(izobutironitril)	iniciátor
MeOH	metil-alkohol	oldószer/diszperziós közeg

6-1. táblázat

Felhasznált vegyszerek neve és a felhasználás célja

A szakdolgozatomban foglalkoztam a sztérikus stabilizátor szemcseméretre gyakorolt hatásával is, de csak igen szűk tartományban. Mivel a jövőben modell töltőanyagként akarom felhasználni a szemcséket, ezért természetesen szükség van különböző szemcseméretű töltőanyag sarzsok előállítására. Modell töltőanyagok esetén a szemcsemérettel közvetlenül befolyásolható a mátrix és a töltőanyag közötti kölcsönhatás. A szemcseméret növelésével a mátrix és töltőanyag határfelülete csökken – azonos töltöttségi fok mellett – ami a kialakuló kölcsönhatások fajlagos mennyiségét csökkenti. Ezért a szakdolgozati munkám során kikísérletezett receptúrát alapul véve, a sztérikus stabilizátor és monomer koncentrációjának változtatásával (6-2. táblázat), vizsgálni kezdtem a keletkezett szemcsék méretének és méreteloszlásának változását, azaz az előállítható szemcsék méretintervallumát. A reakciók össz tömege 50 g volt. A használt vegyszereket a 6-1. táblázat tartalmazza.

Komponens $\Sigma=50\text{g}$		Reakció kód								
		A	B	C	D	E	F	G	H	I
MMA	(m/m %)	5	4	10	15	20	15	5	20	20
AIBN	(m/m %)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
PVP	(m/m %)	8	4	4	4	4	2	0,5	1,6	0,5
MeOH	(m/m %)	86,9	90,9	85,9	80,9	75,9	82,9	94,4	78,3	79,4
MMA/PVP	(%/%)	0,625	1,00	2,5	3,75	5	7,5	10	12,5	40

6-2. táblázat

MMA/PVP arány hatásának vizsgálata

A következő lépésben a reakció kivitelezésének egyszerűsége miatt kezdtem el foglalkozni a kétlépcsős diszperziós polimerizációval. A szemcsekezdő magok előállítását követően, a két napos reakció idő leteltével 4 különböző koncentrációban adagoltam be a térhálósító ágenszt pillanatszerűen (6-3. táblázat). A térhálósítás lépésnél a térhálósító és iniciátor mennyiségét, a szemcsekezdő mag készítésénél bemért MMA tartalomhoz képest határoztam meg. A keletkezett szemcséket pásztázó elektronmikroszkópos és oldódási vizsgálatokkal jellemeztem. Ez utóbbi vizsgálatot azért tartottam fontosnak, mert az irodalomban nem találtam példát arra vonatkozóan, hogy a térhálósító ágens beépülését és a kialakult térháló sűrűségét ellenőrizték volna az egyes szerzők.

Komponens			Reakció kód			
			2%	3,5%	5,5%	7%
Szemcsekezdő mag	MMA	(%)	20			
	AIBN	(%)	0,1			
	PVP	(%)	4			
	MeOH	(%)	75,9			
	Σ	(g)	25			
Térhálósítás additíve beadagolt	EGDMA	(%)	2	3,5	5,5	7
	AIBN	(g)	0,25	0,25	0,25	0,25
	MeOH	(g)	19,65	19,58	19,48	19,4
	Σ	(g)	45			

6-3. táblázat

Kétlépcsős diszperziós polimerizáció reakció terv

A következő lépésben a szakaszos szemcsekezdő-magos polimerizációval kezdtem el foglalkozni. Először diszperziós polimerizációval állítottam elő a C összetétel szerinti (6-2. táblázat) PMMA mag-szemcséket. A keletkezett szemcséket a reakció elegytől való megtisztítás, összekeverés és szárítást követően használtam fel térhálósításra. A szemcséket szilárd anyagként mértem ki a reakcióhoz és metanos szuszpenzióként adagoltam be a

reaktorba. A reakcióhoz 5 különböző összetételben mértem be térhálósítót a PMMA mag mennyiségére számolva (6-4. táblázat). A szemcsekezdő-magok és a térhálós szemcsék méreteloszlását pásztázó elektronmikroszkópos felvételek alapján jellemeztem. A szemcsekezdő mag molekulatömegét oldatviszkózimetriával mértem meg. A térhálós és szemcsekezdő mag szemcsék üvegesedési hőmérsékletét DSC-vel határoztam meg. Továbbá a szemcséken oldódási és duzzadási vizsgálatot végeztem THF-ben. A szemcsék duzzadását mikroszkópiás módszerekkel vizsgáltam.

Komponens		Reakció kód				
		1%	3%	5%	7%	10%
PMMA	(%)	4				
PVP	(%)	4				
AIBN	(%)	0,1				
EGDMA	(%)	1	2	5	7	10
MeOH	(%)	91,96	91,88	91,80	91,72	91,60
Σ	(g)	50	50	50	50	50

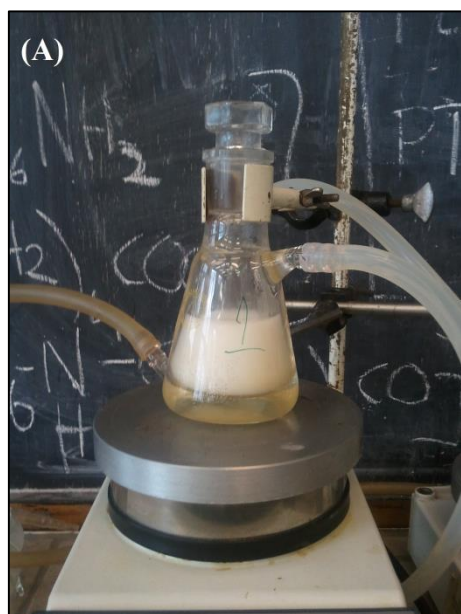
6-4. táblázat

Szakaszos szemcsekezdő-magos polimerizáció reakció terv

6.1 Munkafolyamat leírása

A következő részfejezetben a reakciók kivitelezését és jellemzését mutatom be. Szakdolgozatomhoz egy 250 ml-es síkcsiszolatós sík falú reaktort alkalmaztam, amelyben 150 g össztömegű reakciókat indítottam. A szakdolgozatomban leírt termosztálási és tömítési problémákból adódóan esett a választás a jelentősen kisebb 75 ml hasznos térfogatú dupla falú Erlenmeyer lombikra (6-1. ábra). Ezzel a reaktor kialakítása jelentősen megváltozott. A reakció elegy kevertetését mágneses maggal, az állandó hőmérsékletet termosztát alkalmazásával oldottam meg. A termosztát használata miatt nem használtam hőmérőt a reakció elegy hőmérsékletének mérésére. A polimerizációs reakció gyökös jellegéből adódóan az inert légtér használata továbbra is elengedhetetlen volt, de folyamatos gáz bebuborékolatást nem alkalmazhattam a reaktorok kialakítása és nagy száma miatt. Ezért a reakciók indításakor az inert atmoszférát argon gáz bebuborékolatásával biztosítottam, majd a reaktort egy szilikon zsírral megkent üveg dugóval zártam le.

A reakciókhoz a vegyszereket a Sigma Aldrich-től rendeltük. A MMA és EGDMA monomereket tömény (28%-os) NaOH lúgos keveréssel extrahálással tisztítottam meg az inhibítortól. Az EGDMA-ból a tisztítást követően 2,5%-os metanolos oldatot készítettem. Az AIBN-t metanolban átkristályosítottam. A PVP-t 10%-os, az AIBN iniciátort 2,5%-os metanolos oldatként mértem be.



6-1. ábra

A reakciókhoz használt egyik reaktor (A) és sorba kötve termosztált reaktorok (B)

A monomer tisztítás közvetlenül a reakciók előtt végeztem. A keveréses extrahálás lényege, hogy a monomerhez vagy a térhálósítóhoz kis mennyiségű tömény lúgot adagoltam, majd 15 percig nagy fordulatszámon kevertettem. A megfelelő tisztítás érdekében ügyeltem arra, hogy emulzió alakuljon ki. A MMA esetén 10 g-nyi monomerhez 1 cm^3 , EGDMA esetén 5 g-hoz adagoltam 1 cm^3 NaOH oldatot. A térhálósító esetén azért alkalmaztam 1:5 arányt, mivel abban lényegesen több, 100-150 ppm inhibítor (hidrokinon-metilészter) található, mint a MMA esetén (30-50ppm). A monomer tisztítás, illetve oldatkészítés után közvetlenül kimértem, majd hűtőbe tettem a monomereket a reakció indításáig. A mérőhengereket parafilmmel zártam le. A reakció komponensek bemérése előtt állítottam be és indítottam el a termosztátot 50°C -os hőmérséklet tartására. A mágneses keverőket 400 rpm fordulatszámra állítottam be. A reakciók összes komponensét külön megjelölt mérőhengerekbe mértem be elszívó fülkében táramérleglen. Diszperziós polimerizáció esetén először a PVP oldatot mértem be a reaktorokba és hagytam termosztálódni néhány percig. Ezt követően egy gázbevezetővel argon gázt buborékolttam be a reaktorba körülbelül 5 percig. Az argon bebuborékoltatása közben adagoltam be az iniciátor oldatot és az MMA-t, majd a kimért metanollal kimostam a komponensekhez használt mérőhengereket. A bemérés végén eltávolítottam a gázbevezetőt és üvegdugóval lezártam a reaktort. A reakció idő minden esetben két nap volt.

A kétlépcsős polimerizációnál az előző bekezdésnek megfelelően állítottam elő a szemcsekezdő magokat. Ebben az esetben a diszperziós polimerizáció reakcióközegének

össztömege egyenként 25 g volt. A négy különböző összetételű térhálósításhoz külön-külön állítottam elő a szemcsekezdő magokat. A két napos reakció idő leteltével adagoltam be a reaktorokba újabb argon gáz bebuborékolatás mellett az EGDMA és újabb adag iniciátor oldatát. A reakcióhoz kimért metanollal kimostam a mérőhengereket. A bemérés végeztével eltávolítottam a gázbevezetőt és lezártam a reaktorokat. A reakció elegyek végleges tömege 45 g volt.

A szakaszos szemcsekezdő-magos polimerizációnál szintén az előzőeknek megfelelően diszperziós polimerizációval állítottam elő a magokat. A összesen 4 db 50 g-os C összetételű (6-2. táblázat) reakcióval állítottam elő a kellő mennyiségű szemcsekezdő magot. A keletkezett polimer szemcséket centrifugálással elválasztottam a reakció elegytől. A tisztított szemcséket ezt követően kiszárítottam, majd meghatároztam a négy reakció egyenkénti termelését. A négy reakcióból származó terméket egy Erlenmeyer lombikba adagoltam be, majd vízzel szuszpendáltam fel és homogenizáltam mágneses keverővel. A homogenizálást követően kiszárítottam a négy reakció keverékéből kapott MIX-et. A négy reakció termelése kismértékben eltért, ezért az azokból származó szemcsék aránya a MIX-ben nem azonos. A térhálósítás előtt Erlenmeyer lombikokba mértem ki analitikai mérlegen a szilárd MIX-ből. A lombikokba körülbelül 5-6 g metanolt adagoltam, majd UV rázatóban 5 percig rázattam a lombikokat, hogy felsuszpendáljam a szemcséket. Az UV rázatást követően öntöttem be a mag-szuszpenziókat a reaktorokba, miután a PVP oldatot már beadagoltam. A mag-szuszpenzió beadagolását követően gázbevezetővel argont buborékolattam be a reaktorokba. Az argon bebuborékolatás közben mértem be a térhálósító és iniciátor oldatokat, majd a reakcióhoz kimért metanollal kimostam a komponensekhez használt mérőhengereket és a mag-szuszpenziós lombikot. A térhálósítást két napig végeztem.

A reakció idő lejártá után választottam el a keletkezett polimer szemcséket a reakció elegytől. A szemcsék elválasztását centrifugálással végeztem. A centrifugálásokat 20 percig 4-5000 rpm fordulatszámra végeztem. A reakció elegyeket 2 részre osztottam, majd lecentrifugáltam és az üledéket desztillált vízzel egy minta tartóba mostam és felsuszpendáltam. A mintákat összesen 3-3x centrifugáltam le. A centrifugálást követően előre letárazott kristályosító csészékbe öntöttem a vizes szuszpenziókat, majd hagytam száradni.

A száraz mintákat pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Polimertechnika Tanszékén JEOL JSM 6380 LA típusú készüléken. Mikroszkópiás vizsgálatokat Leitz Dialux 20 és Keyence VHX 5000 típusú mikroszkópokon folytattam. Differenciál pásztázó kalorimetriás vizsgálatot Perkin Elmer

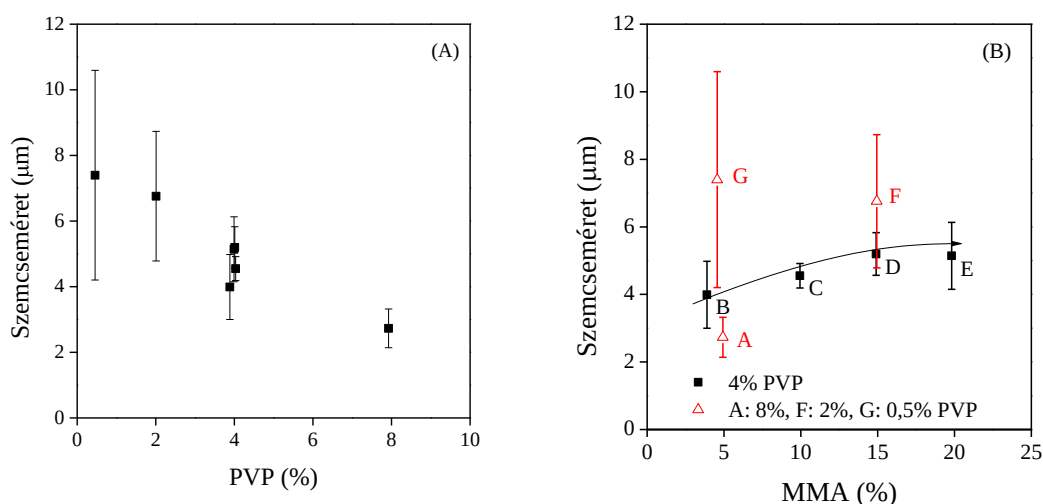
Diamond DSC berendezéssel végeztem. A vizsgálatához használt fűtési ciklus: 30-200°C 10 °C/perc fűtési sebességgel, majd 1 percig hőntartás 200°C-on, és végül 10 °C/perc hűlési sebességgel visszahűtés 30°C-ra.

7 Eredmények

A következőkben bemutatom a diszperziós polimerizációval előállítható szemcsék mérettartományára vonatkozó vizsgálataim eredményeit. Majd azt követően foglalkozok, a kétlépcsős diszperziós polimerizációval kapott térhálós szemcsék méreteloszlásának jellemzésével. Végül a szakaszos szemcsekezdő-magos polimerizációhoz használt szemcsekezdő-magok szemcseméret eloszlásának összehasonlításával, molekula tömegének viszkozimetriás meghatározásával foglalkozok és ismertetem a szakaszos módszerrel készült térhálós szemcsék DSC-s és oldódási vizsgálatából kapott eredményeket.

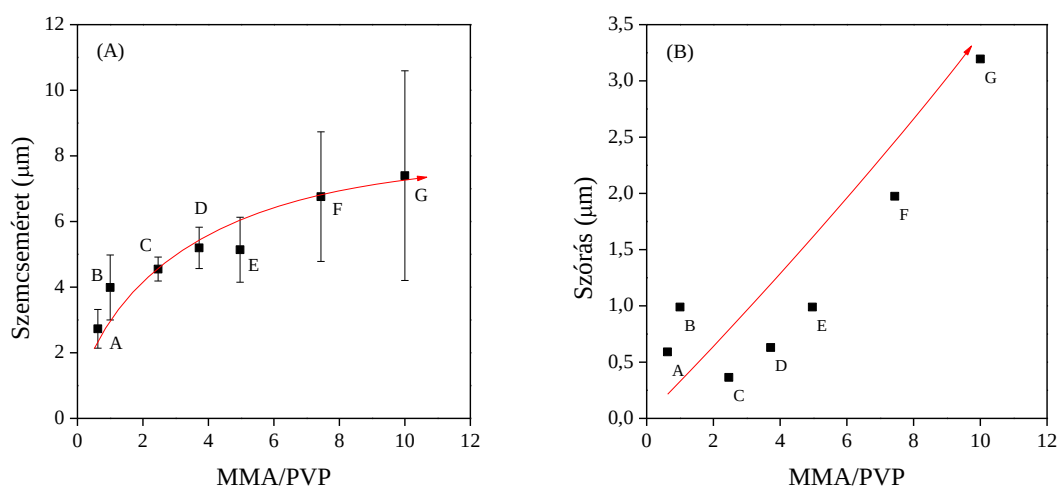
7.1 MMA/PVP arányának hatása

Ha a diszperziós polimerizációval előállítható szemcsék mérettartományának vizsgálatából kapott eredményeket a PVP tartalom függvényében ábrázoljuk (7-1. ábra), akkor közel lineárisan csökkenő összefüggést figyelhetünk meg. Az ábráról is leolvasható, hogy 4% PVP tartalom esetén több különböző MMA tartalmú sarzsból hasonló átlagos szemcseméretű termék keletkezett és 2% PVP tartalom felett jelentősen csökkent a szórás, azaz az előállított szemcsék eloszlása szűkült.



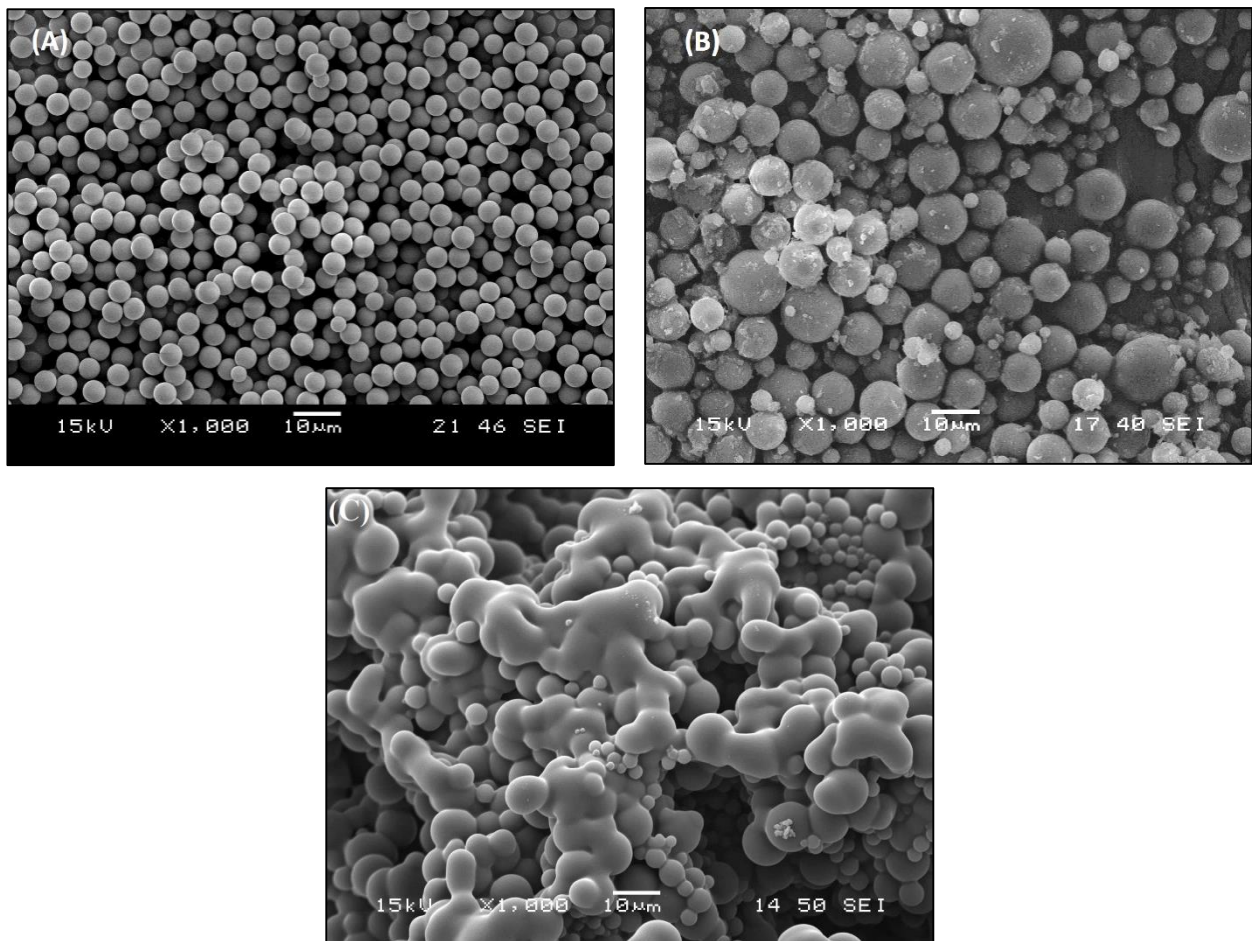
7-1. ábra
Szemcseméret PVP (A) és MMA(B) koncentrációtól való függése

Ha az adatokat a MMA tartalom függvényében ábrázoljuk (7-1. ábra), jól látható, hogy a 4% PVP-t tartalmazó sarzsok átlagos szemcsemérete növekedő jelleget mutat az MMA tartalom növekedésével, az irodalmi lokális minimumot tartalmazó összefüggéssel szemben [11]. Az eltérő PVP tartalmú sarzsok átlagos szemcsemérete lényegesen eltér (piros háromszöggel jelölt adatok). Ha a kapott eredményeket a két vizsgált komponens arányában ábrázoljuk (7-2. ábra), akkor az MMA/PVP arány növekedésével az átlagos szemcseméretben egy növekedési tendencia figyelhető meg a szórások növekedése mellett (7-3. ábra). Az MMA/PVP arány 10 feletti értékénél már összepolimerizált, tömbi terméket kaptam. A H sarzs SEM felvételén jól megfigyelhetők a különböző méretű szemcsék és az azokat körülvevő polimer tömb (7-3. ábra). Az egyes sarzsok méreteloszlás diagramjait az 1. és 2. melléklet tartalmazza. Az eredmények alapján belátható, hogy az MMA/PVP arány döntően befolyásolja a szemcseméretet, valamint az eloszlást és 8-as MMA/PVP arány fölé nem érdemes menni, ha monodiszperz termék a cél.



7-2. ábra

A szemcseméret (A) és szórás (B) MMA/PVP aránytól való függése



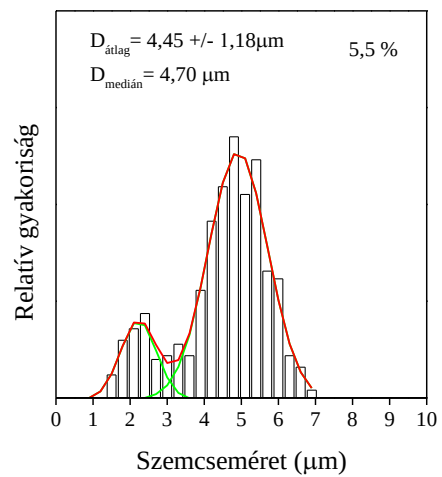
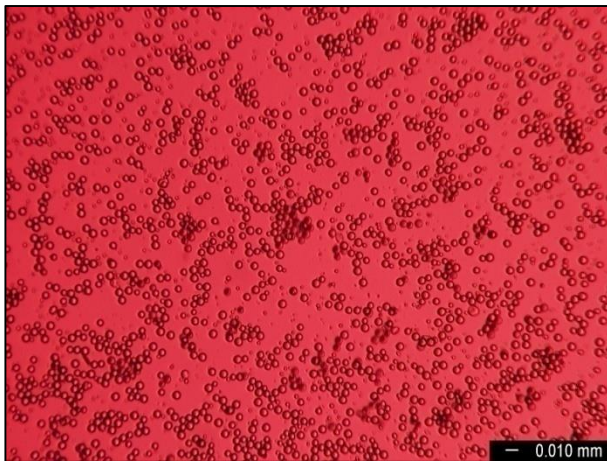
7-3. ábra

A C (A), G (B) és H (C) sarzsok SEM felvétele

7.2 Kétlépcsős diszperziós polimerizáció

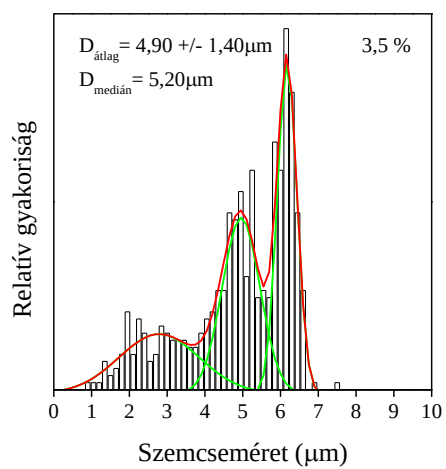
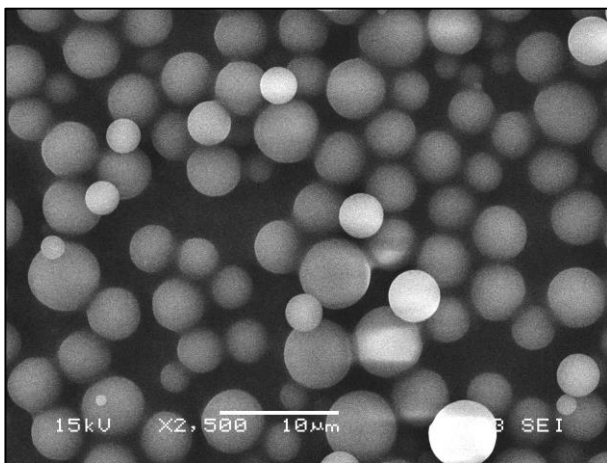
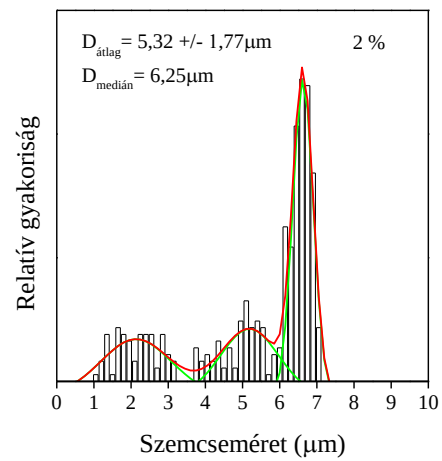
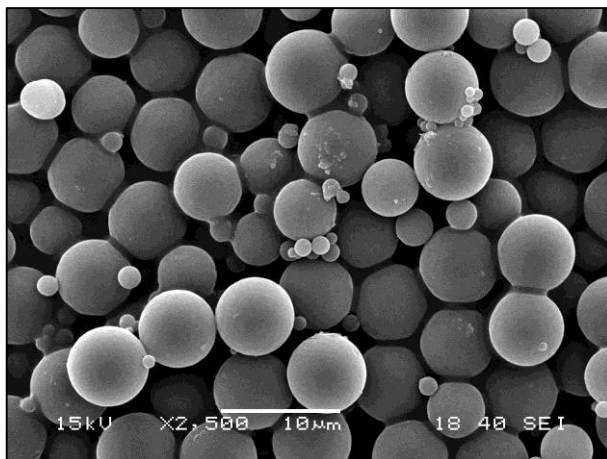
Kétlépcsős polimerizációval igen széles szemcseméret eloszlású sarzsokat kaptam a térhálósító mennyiségétől függetlenül (7-5. ábra, 7-6. ábra). Meg kell jegyezni azonban, hogy a magként használt E (20% MMA, 4% PVP) összetételű szemcsék eloszlása már eredetileg is viszonylag széles. Ez alapján az a kérdés merül fel, hogy a sarzsok szemcseméret eloszlására milyen hatással van a térhálósító adagolása?

A közvetlen a térhálósító adagolása előtt készült fénymikroszkópos felvételek bizonyítják, hogy már a „beoltás” (térhálósító adagolás) előtt is széles, bimodális eloszlású termék keletkezett (7-4. ábra). A kész termékek szemcseméret eloszlásánál megfigyelhető, hogy a legkisebb szemcsékből álló csúcs a térhálósító koncentrációjának növekedésével eltűnik (7-5. ábra, 7-6. ábra).



7-4. ábra

A 5,5 % EGDMA tartalmú sarzs fénymikroszkópos képe és szemcseméret eloszlása a térhálósító beadagolása előtt

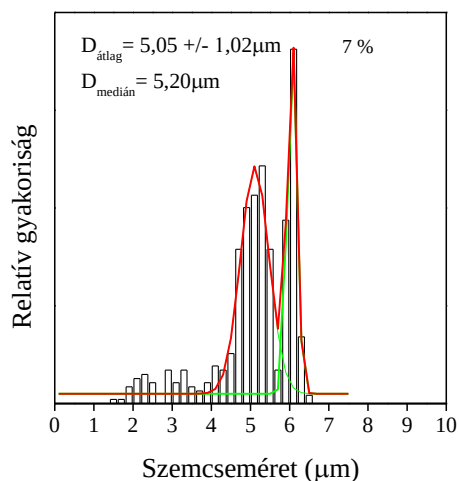
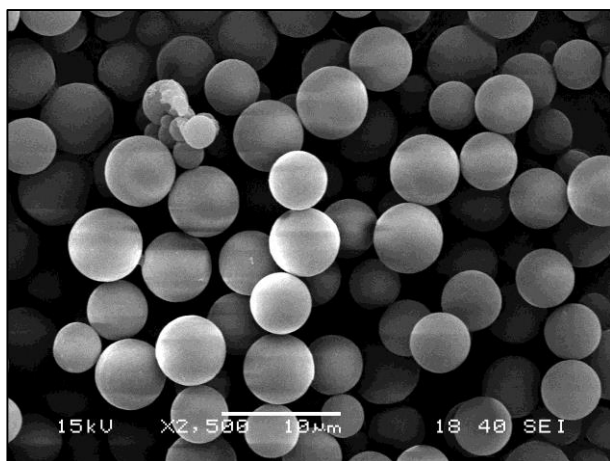
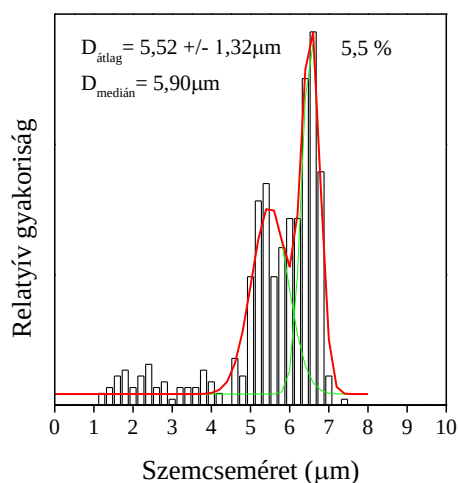


7-5. ábra

2% és 3,5% EGDMA tartalmú szemcsék SEM képe és szemcseméret eloszlása

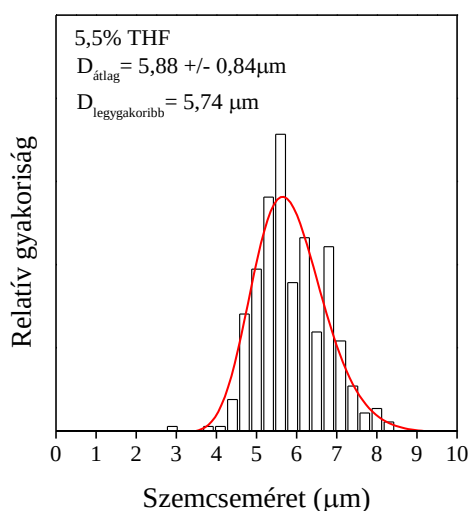
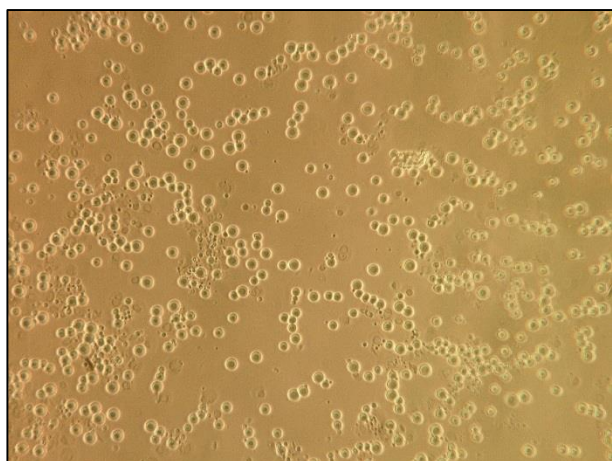
A térhálósító beadagolása előtti és a végleges szemcseméretnél tapasztalt eloszlásbeli különbséget nem feltétlen csak a térhálósító jelenléte okozhatta. Ha a két napos reakció időt követően, még maradt MMA a reakció elegyben, akkor az idő előrehaladtával a szemcsék növekedhettek, s a térhálósító miatt szekunder szemcsék is megjelenhettek.

Az 5,5% EGDMA tartalmú sarzsnál felületi egyenetlenség jelent meg, ami szakirodalmi adatok alapján [14][15] várható volt. Viszont a 7%-os sarzsnál sima felületű szemcsék keletkeztek.



7-6. ábra
5,5% és 7% EGDMA tartalmú SEM képe és szemcseméret eloszlása

A keletkezett szemcséket oldódási vizsgálattal jellemeztem Tetrahydrofuranban (THF). A szemcsék oldódását fénymikroszkóppal vizsgáltam. A 2% és 3,5% EGDMA tartalmú szarzsok feloldódtak. Az 5,5% EGDMA tartalmú szemcsék duzzadtak (7-7. ábra). A fénymikroszkópos felvételek rossz minőségét az okozta, hogy a THF-ben duzzadt szemcséket teljesen átjárja az oldószer. Ezért fáziskontraszt mikroszkópiás eszközökkel is nehéz volt javítani a kép kontrasztján. A 7% EGDMA tartalmú szemcsék géles jellegű tömbi polimert hoztak létre, a gélben egyéni szemcséket már nem tudtam megkülönböztetni. Az eredmények alapján megállapíthatjuk, hogy 5,5% EGDMA adagolásánál beszélhetünk tényleges térhálók kialakulásáról. Az EGDMA adagolás szemcseméretre és eloszlásra gyakorolt hatásának egyértelmű megállapításához azonban olyan mag szuszpenziót kellett volna használnom, amely nem bimodális eloszlású és szűkebb harang görbével leírható. Ennek használatával ugyanis kisebb effektusok is kimutathatók lennének.

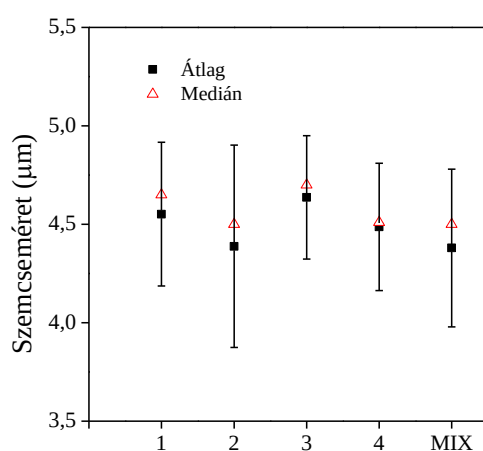


7-7. ábra

5,5% EGDMA tartalmú duzzadt szemcsék THF-ben, 250x nagyítású fénymikroszkópos kép

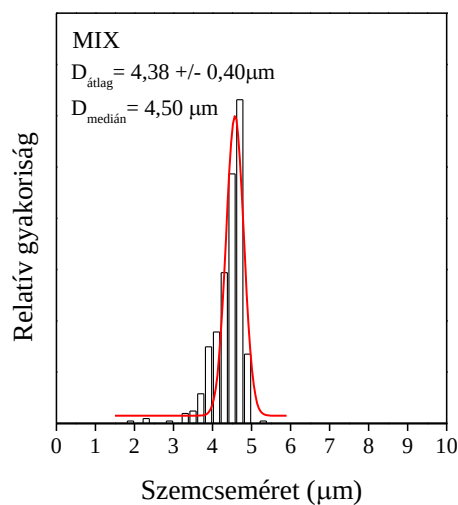
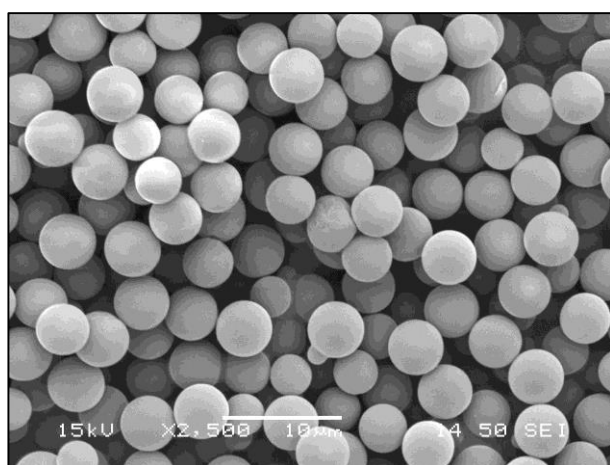
7.3 Szakaszos szemcsekezdő-magos polimerizáció

A szakaszos szemcsekezdő-magos polimerizációhoz előállított mag szemcsék méret eloszlása reaktoronként kis mértékben tért el (7-8. ábra). A szemcseméret átlagosan a $4,52 \pm 0,44 \mu\text{m}$ intervallumban helyezkedett el. A négy sarzs keverésével előállított MIX azok nem 1:1:1:1 arányú elegye, mivel a reakciók termelése nem volt azonos. Mind a négy esetben a termelés 90% feletti volt. A reakcióban sima felületű, hasonló méret eloszlású szemcsék keletkeztek (7-9. ábra, 3. melléklet). Térhálósítással a szemcseméret és eloszlás nem, vagy csak kismértékben változott. A szemcséken jelentős változást 5% EGDMA tartalomtól lehetett megfigyelni a szemcsék felületi elváltozásának megjelenésével.



7-8. ábra

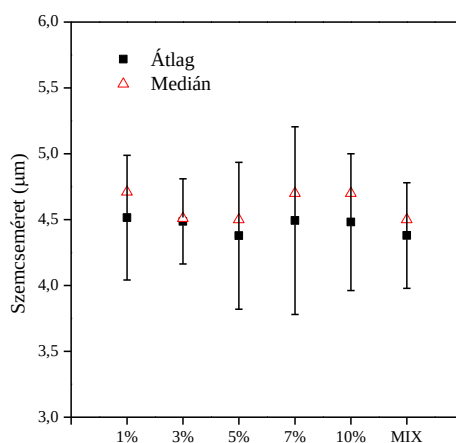
Szemcsekezdő-mag méreteloszlásának összehasonlítása



7-9. ábra

A MIX pásztázó elektronmikroszkópos képe és szemcseméret eloszlása

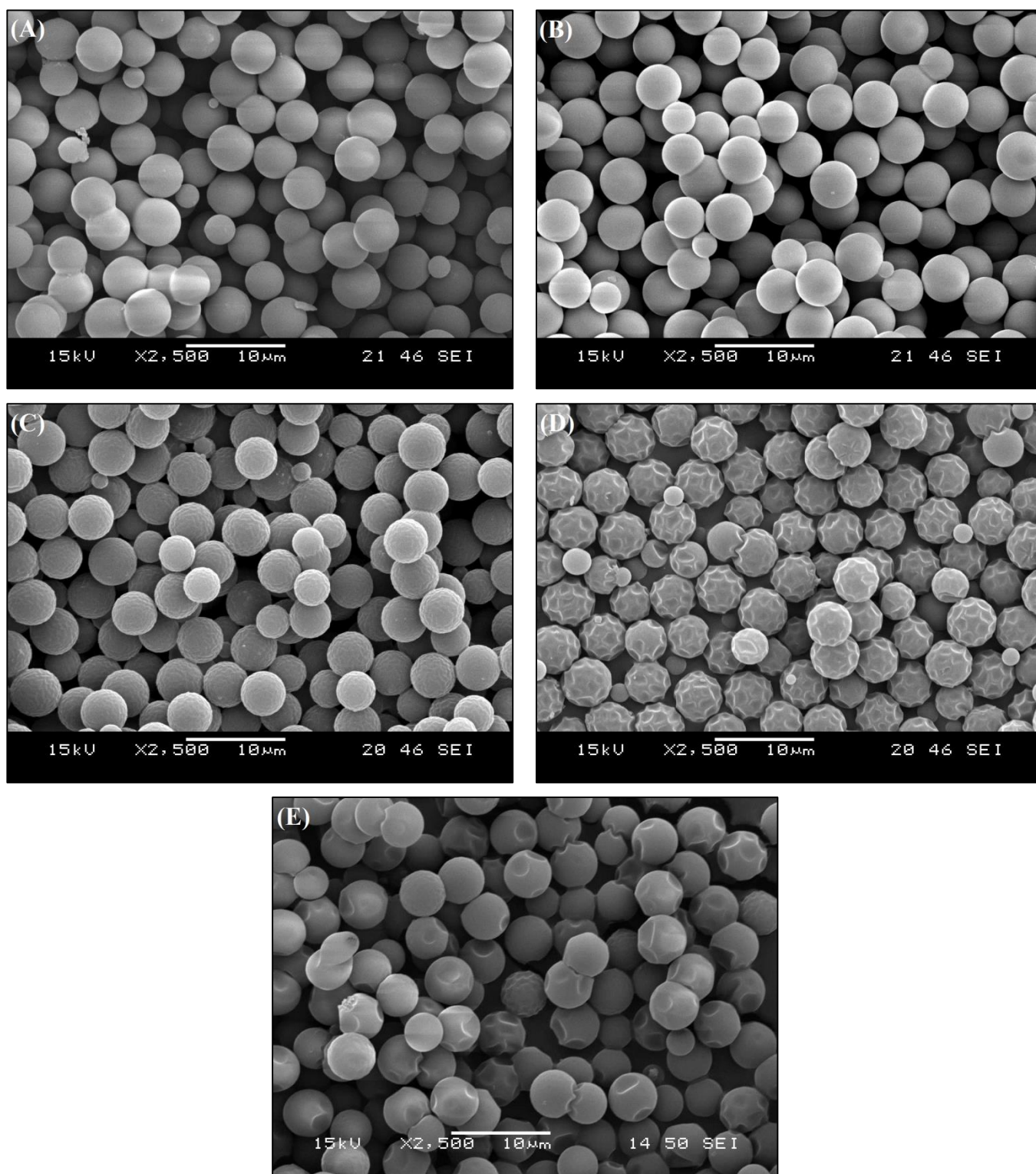
A szakaszos eljárással készült térhálós PMMA szemcsék pásztázó elektron mikroszkópos felvételein megfigyelhető (7-11. ábra), hogy már 1% EGDMA koncentrációnál is megjelentek páronként összepolimerizált szemcsék. 5% EGDMA tartalom felett a térhálósító beépülése a morfológia változását, egyenetlen felület kialakulását eredményezte. A térhálósító tartalom növelésével a felszíni egyenetlenség növekedett, egyre nagyobb mélyedések jelentek meg a felületen. A 10%-os sarzsnál az 5-7%-oshoz képest jelentősen kevesebb számú, de jóval nagyobb méretű elváltozás jelent meg.



7-10. ábra

Szakaszos módszerrel készült térhálós sarzsok szemcseméret eloszlása

Az eredményei alapján látható, hogy a szakaszos eljárásnál biztosan nincs hatással az EGDMA a PMMA szemcsék méretére és eloszlására. Az irodalmi adatok szerint a felületi érdesség változása a pillanatszerű térhálósító beadagolás helyetti folyamatos beméréssel elkerülhető. Mivel a szakaszos módszernél tapasztaltak igen biztatóak a modell töltőanyag gyártása szempontjából, részletesebben tanulmányoztam, mind a magokat, mind a végleges reakció termékeket.



7-11. ábra

Szakaszos módszerrel készült 1% (A), 3% (B), 5% (C) 7% (D) és 10% (E) EGMDA tartalmú szemcsék SEM felvételei

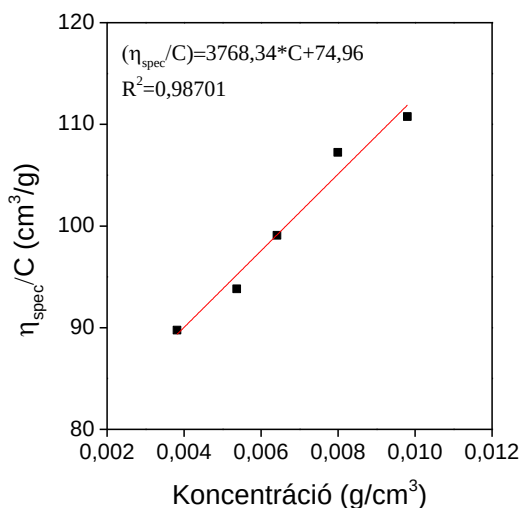
MIX molekulatömeg meghatározása oldat viszkozimetriával THF-ben

A szemcsekezdő-magként használt MIX-ből 50 cm³-es THF-es oldatokat készítettem mérőlombikban, majd azok viszkozitását mértem meg 25°C-on egy termosztálható kapillár-viszkoziméteren. A Flory-Huggins elméletet felhasználva határoztam meg az átlagos tömeg szerinti molekulatömeget a $\left(\frac{\eta_{spec}}{C}, C\right)$ párokra illesztett egyenes 0-ra való extrapolálásával [23]. A legtöbb kereskedelemben kapható polimer molekulatömege több tízezer és néhány százezer g/mol között változik. A szemcsekezdő mag nagy molekulatömegéből következően viszonylag kis mennyiségű térhálósító is elég lehet a térhálós szemcse szerkezet kialakítására.

Oldat térfogat (cm ³)	Bemért polimer (g)	Koncentráció [C] (g/cm ³)	$\frac{\eta_{spec}}{C}$	Flory-Huggins állandók [24] (T= 25°C)	Molekula tömeg (g/mol)
-	0	0	-	$K = 10,4 * 10^3 \frac{cm^3}{g}$ $a = 0,7$	324 448
50	0.1910	0.00382	89,75		
	0.2684	0.00537	93,81		
	0.3208	0.00642	99,08		
	0.3996	0.00799	107,25		
	0.4901	0.00980	110,77		

7-1. táblázat

Molekula tömeg meghatározás Flory-Huggins elmélet alapján



7-12. ábra

A specifikus viszkozitás koncentráció függése

Keresztkötések számának meghatározása

A szemcsekezdő-mag polimer molekulatömegét felhasználva meghatározható, hogy a különböző EGDMA tartalmú sarzsoknál hány EGDMA molekula jut egy PMMA láncra.

Komponens		EGDMA				
		1%	3%	5%	7%	10%
PMMA	(g)	2,0244	2,0317	2,0344	2,0083	2,0022
PMMA	(mol)	$6,24 \cdot 10^{-6}$	$6,26 \cdot 10^{-6}$	$6,27 \cdot 10^{-6}$	$6,19 \cdot 10^{-6}$	$6,17 \cdot 10^{-6}$
EGDMA	(g)	0,0202	0,0601	0,0999	0,1401	0,2000
EGDMA	(mol)	$1,02 \cdot 10^{-4}$	$3,03 \cdot 10^{-4}$	$5,04 \cdot 10^{-4}$	$7,07 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-3}$
EGDMA/PMMA	(mol/mol)	16,32	48,38	80,40	118,14	163,50

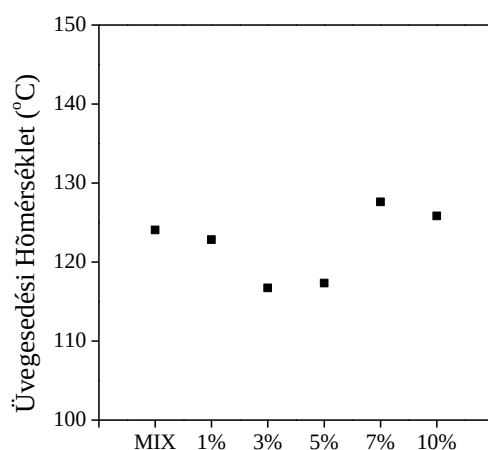
7-2. táblázat

EGDMA/PMMA arányának meghatározása

Ideális esetben két polimer lánc keresztkötését egyetlen térhálósító molekula végzi, így a 7-2. táblázat EGDMA/PMMA adatai alapján – teljes beépülést feltételezve – már 1% térhálósító is elegendő lehet térháló szerkezet kialakításához. A reakció gyökös jellege miatt viszont nagyobb valószínűségű, hogy a jóval mozgékonyabb térhálósító molekulák reagálnak el előbb egymással, így dimerek, trimerek, illetve oligomerek hozzák létre a polimer láncok között a keresztkötéseket. Továbbá azt is figyelembe kell venni, hogy a térhálósítás egy lokálisan a szemcsékben és azok felületén végbemenő reakció. Ebből következőleg a térhálósító szemcsékbe való beépülése nem feltétlenül homogén.

Differenciál pásztázó kalorimetriás (DSC) vizsgálat

A térhálósítás csak akkor befolyásolja a polimerek üvegesedési hőmérsékletét (T_g) ha a reakcióval a statisztikus szegmens hossza is megváltozik. Egyes irodalmi adatokban [14] szakaszos módszerrel előállított szemcséknél egyértelmű növekedési tendenciát mutattak be a térhálósító tartalom növekedésével. Ezzel szemben az előállított szemcsék üvegesedési hőmérséklete 115-130°C között ingadozott (7-13. ábra), tendenciát nem mutatott. Ebből az következik, hogy a térhálósítással a statisztikai szegmens hossza nem, vagy csak kismértékben változott.



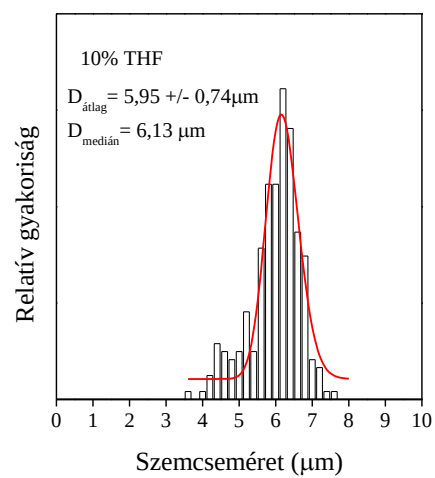
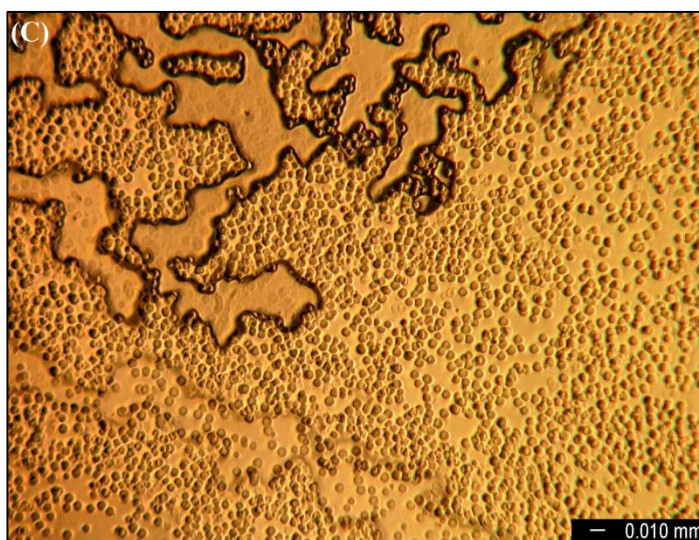
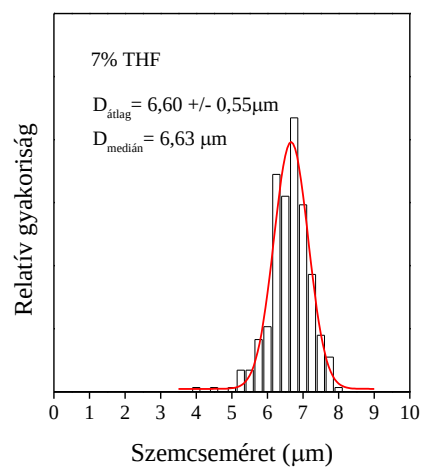
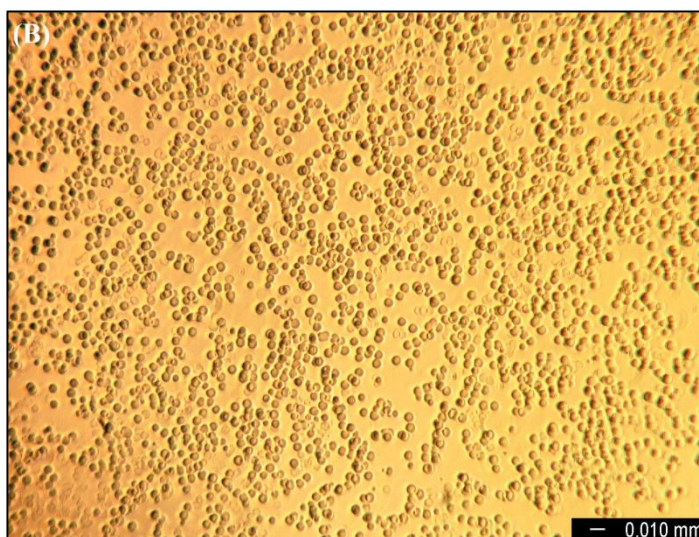
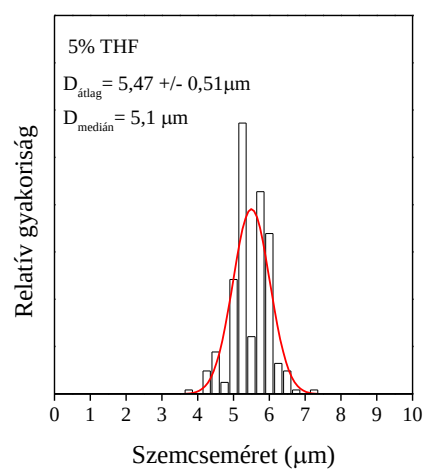
7-13. ábra

*Üvegesedési hőmérséklet térhálósító tartalom függése
a szakaszos módszerrel előállított szemcséknél*

Oldódási vizsgálat

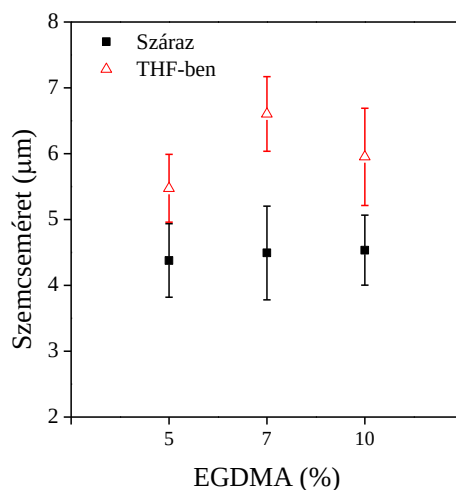
A térhálós szemcsék és MIX oldódását optikai és digitális mikroszkópiás módszerekkel vizsgáltam, mivel pásztázó elektronmikroszkóppal nem biztosítható a THF-es környezet. A MIX, illetve az 1-3% EGDMA-t tartalmazó sarzsok THF-ben teljesen feloldódtak, míg 5% EGDMA tartalom felett a szemcsék duzzadást mutattak.

A duzzadt szemcsékről nehezen lehetett jó minőségű, kiértékelhető felvételt készíteni. Az oldószer teljesen átjárta a szemcséket ezért azok fázishatára elmosódott, nehezen meghatározható. Az 5% EGDMA tartalmú minta esetén csak fáziskontraszt (PHACO) objektívvel tudtam képet készíteni, egyéb optikai és digitális mikroszkópiai módszerekkel a szemcséket nem lehetett megfigyelni. A 7% és 10% EGDMA tartalmú szemcséket már PHACO objektív nélkül is meg lehetett figyelni, valószínűleg a nagyobb térhálósító tartalom miatt. A PHACO objektívvel 250x, egyébként 320x nagyítást alkalmaztam.



7-14. ábra
 5% (A), 7% (B) és 10% (C) EGDMA tartalmú szemcsék
 optikai mikroszkópos képe és szemcseméret eloszlása THF-ben

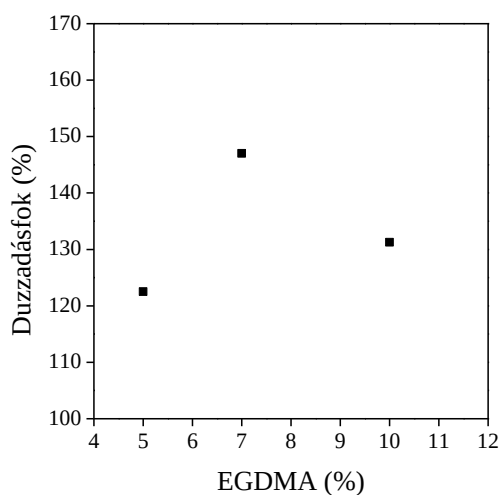
Duzzadás csak a nagy térhálósító tartalmú, egyenetlen felületű polimer szemcséknél jelent meg. Ebből arra következtettek, hogy a szakaszos szemcsekezdő-magos polimerizációval készült térhálós szemcsék morfológiája és térháló-sűrűsége összefügg. A 7-15. ábra és 7-16. ábra bemutatja, hogy a szemcsék nagymértékben duzzadtak a THF hatására. A szemcseméret eloszlások eltolódtak.



7-15. ábra

Térhálós szemcsék méret eloszlása szárazon és THF-ben

Ideális esetben egy nagy folyadék tartalmú háromdimenziós térhálós polimer rendszer (gél) a térhálósító tartalom növekedésével csökkenő duzzadásfokot mutat [25]. Az 5% EGDMA tartalmú sarzs duzzadás foka kisebb, mint a nagyobb térhálósító tartalmú 7% és 10% sarzsoké. Ennek pontos oka egyenlőre ismeretlen.



7-16. ábra

A duzzadásfok EGDMA tartalom függése

8 Összefoglalás

TDK dolgozatomban poli(metil-metakrilát) szemcsék diszperziós polimerizációjával és azok utó-térhálósításával foglalkoztam. Többek között vizsgáltam a diszperziós polimerizációval előállítható szemcsék mérettartományát és szemcseméret eloszlását. Az utó-térhálósítás során megvizsgáltam és összehasonlítottam a kétlépcsős diszperziós polimerizáció és szakaszos szemcsekezdő-magos polimerizációs eljárásokat.

Az előállítható szemcsék mérettartományának vizsgálatából kiderült, hogy a sztérikus stabilizátor és monomer arányának növelésével nem csak a szemcsék mérete nő, hanem a szemcseméret eloszlásuk is szélesedik. A vizsgált MMA/PVP tartományban 1-12 μm átmérőjű szemcsék keletkeztek. Továbbá irodalmi adatokkal ellentétben [11] a szemcseméret monomer koncentráció függése növekedő jelleget mutatott.

A kétlépcsős diszperziós polimerizáció vizsgálatánál nem tudtam egyértelműen meghatározni a térhálósító hatását az eloszlásra és a szemcseméretre, mert már a felhasznált mag szemcsék eloszlása is bimodális volt. A szemcséken végezett oldódási vizsgálatokból kiderült, hogy 5% feletti térhálósító tartalomnál a szemcsék nem oldódnak fel, hanem duzzadnak tetrahidrofurán hatására. A szemcsék duzzadását optikai mikroszkópos felvételek támasztották alá.

Szakaszos szemcsekezdő-magos polimerizáció vizsgálatából szűk szemcseméret eloszlású terméket kaptam. 5%, vagy a feletti térhálósító tartalom esetén, felületi rendellenességek jelennek meg a szemcséken. Az oldódási vizsgálatokból kiderült, hogy a felületi morfológia változásával összefügg azok térhálóssága, 5% térhálósító tartalom felett a szemcsék duzzadást mutattak tetrahidrofuránban, amit az optikai mikroszkópiás mérések igazoltak. A szemcséken megjelent morfológiai elváltozások miatt modell töltőanyagnak az ezzel a módszerrel létrehozott szemcsék sem felelnek meg teljesen.

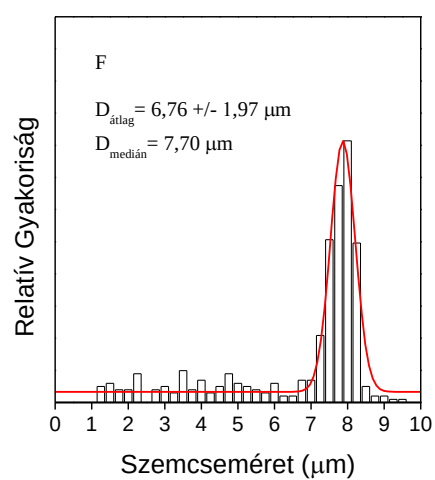
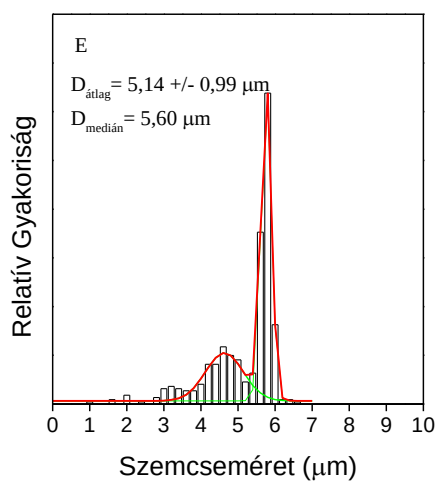
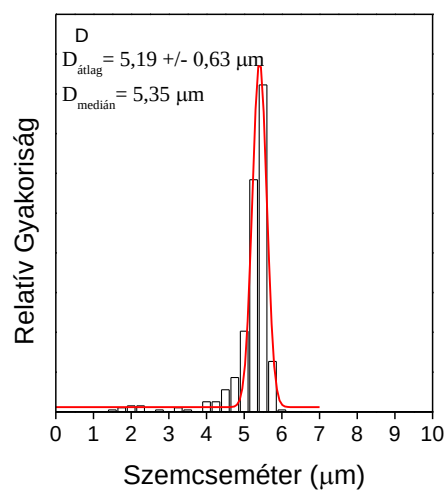
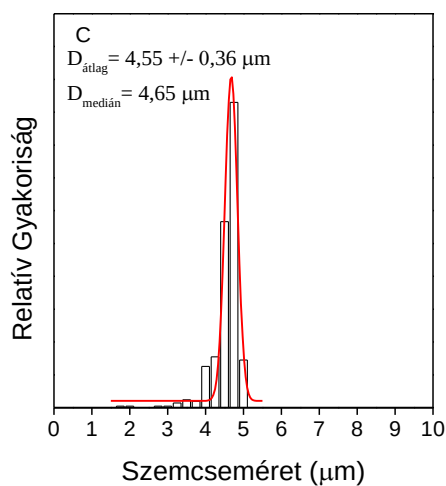
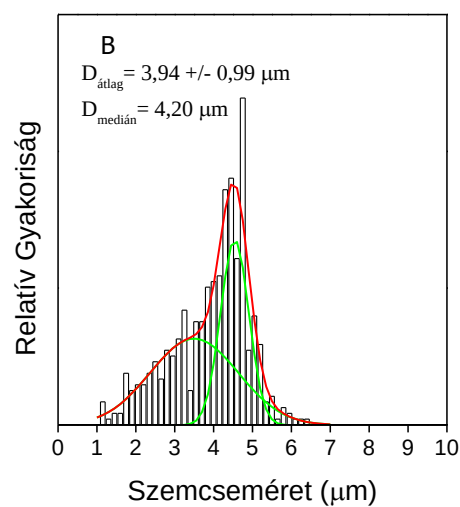
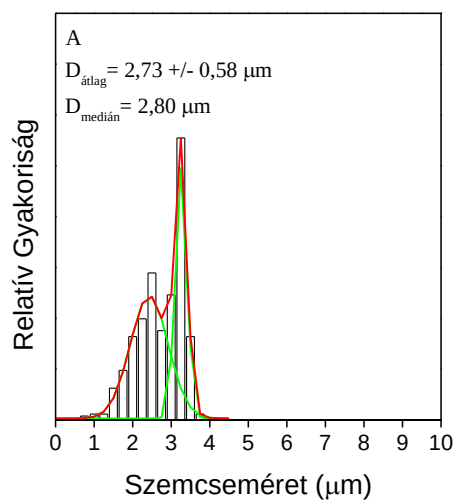
Az utó-térhálósítás vizsgálatából elmondható, hogy lehetséges szűk eloszlású térhálós poli(metil-metakrilát) szemcséket előállítani. A szemcsék térhálósságát azok duzzadása THF-ben egyértelműen bizonyította, de az előállított szemcsék modell töltőanyagként való alkalmazásához még szükséges azok sima felülete. Ezt a tulajdonságot a dolgozatomban irodalmi részében is bemutatott multi szakaszos és fél-folytonos módszerekkel kívánom biztosítani. Ez a kutatási folyamat jövőbeli irányát jelöli ki.

9 Irodalomjegyzék

1. Szerk.: Dieter Urban, Koichi Takamura, *Polymer Dispersions and Their Industrial Applications*, Wiley-VHC (2002)
2. Maria Rentczhog, *Water-Based Flexographic Printing on Polymer-Coated Board* Ph.D dolgozat, Royal Institute of Technology, Institute for Surface Chemistry, Stockholm (2006)
3. Wen-Hui Li, Harald D. H. Stöver, *Macromolecules* **33**, 4354-4360 (2000)
4. John Ungelstad; Szerk.: Joseph C. Salome, *Polymeric Materials Encyclopaedia*, **6** M-O, 4501-4519 (1996)
5. Renner Károly, *Micromechanical Deformation Processes in Polymer Composites* Ph.D dolgozat, Műanyag- és Gumiipari Laboratórium, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem (2011).
6. Michael S. Cholod, Hsing-Yeh Parker; Szerk.: Joseph C. Salome, *Polymeric Materials Encyclopaedia*, **10** Q-S, 8215-8220 (1996)
7. Gary W. Poehlein; Szerk.: Joseph C. Salome, *Polymeric Materials Encyclopaedia*, **3** D-E, 2038-2048 (1996)
8. Alain Guyot, Szerk: Sir Geoffrey Allan, John C. Bevington, *Comprehensive Polymer Science*, **4** Chain Polymerization Part II, 261-273 (1989)
9. S. Kawaguchi, K. Ito, *Advance Polymer Science* **175**, 299-328 (2005)
10. Harald D. H. Stöver; Szerk.: Joseph C. Salome, *Polymeric Materials Encyclopaedia*, **3** D-E, 1900-1905 (1996)
11. S. Shen, E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **31**, 1293-1402 (1993)
12. S. Kawaguchi, K. Ito, *Advanced Polymer Science* **175**, 299-328 (2005)
13. Kárpáti Levente, *Kontrolált szemcseméretű modell töltőanyag előállítása metil-metakrilát polimerizációjával* Szakdolgozat, Műanyag- és Gumiipari Laboratórium, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem (2013).
14. K-C Lee, S-Y Lee; *Macromolecular Research* **15**, 3, 244-255 (2007)
15. K-C Lee, S-Y Lee; *Macromolecular Research* **16**, 4, 293-302 (2008)
16. Shiro Kobayashi, Hiroshi Uyama; Szerk.: Joseph C. Salome, *Polymeric Materials Encyclopaedia*, **6** M-O, 4494-4500 (1996)

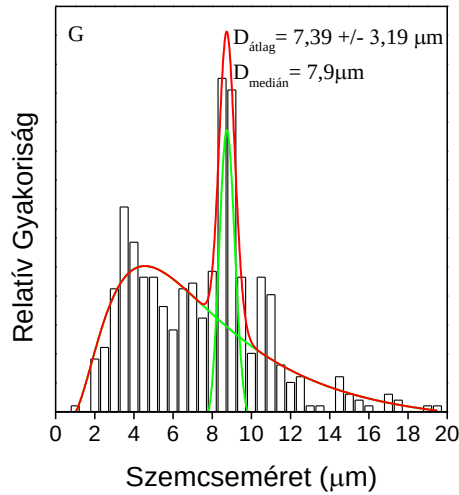
17. John Ungelstad; Szerk.: Joseph C. Salome, *Polymeric Materials Encyclopaedia*, **6** M-O, 4501-4519 (1996)
18. A. Guyot, K. Tauer, *Advanced Polymer Science*, **111**, 43-65. (1994)
19. M. Okubo, K. Ichikawa, M. Tsujihiro, Y. He, *Colloid and Polymer Science*, **268**, 791-796, (1990)
20. M. Hattori, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, *Journal of Applied Polymer Science*, **50**, 2027-2034 (1993)
21. Jing-She Song, M. A. Winnik, *Macromolecules*, **38**, 8300-8307 (2005)
22. Ki-Chang Lee, Han-Ah Wi, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **21**, 153–159 (2011)
23. Iwoa Teraoka, *Polymer Solutions, An introduction to physical properties*, Wiley-Interscience (2002)
24. J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, *Polymer Handbook Fourth Edition*, Wiley-Interscience (1999)
25. M. Daoud , E. Bouchaud , G. Jannink, *Macromolecules*, **19**, 1955–1960 (1986)

10 Mellékletek



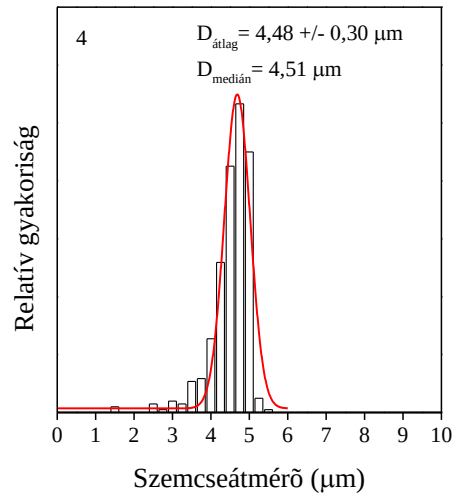
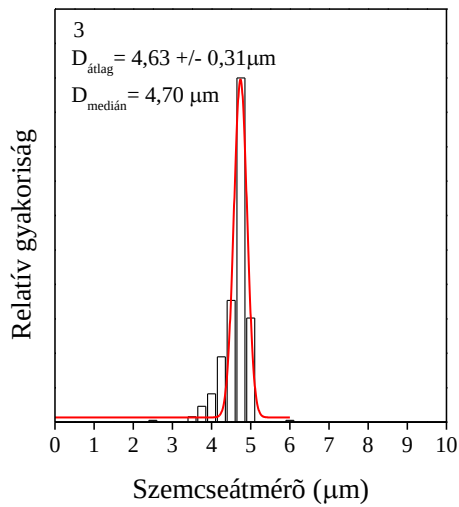
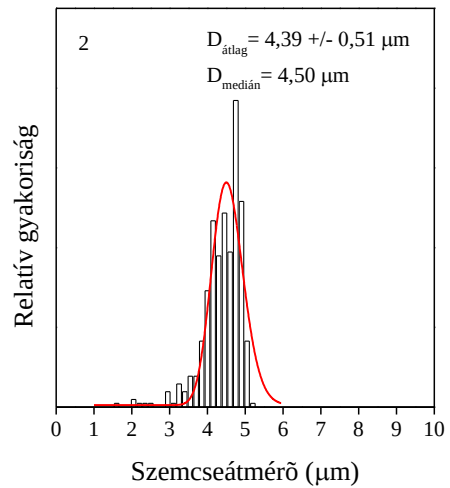
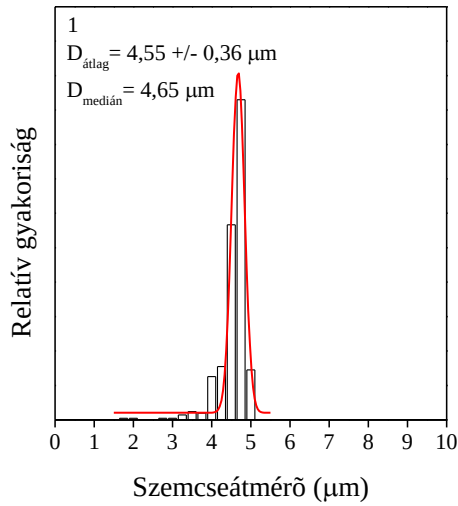
1. Melléklet

MMA/PVP hatásának vizsgálata, A-F sarzsok szemcseméret eloszlása



2. melléklet

MMA/PVP hatásának vizsgálata, G sarzs szemcseméret eloszlása



3. melléklet

Szakaszos szemcsekezdő magos polimerizáció, szemcsekezdő magok méreteloszlása

Köszönetnyilvánítás

Először is szeretnék köszönetet mondani témavezetőimnek, Hári Józsefnek és Pukánszky Bélának a dolgozat írása és a kutatómunka közben nyújtott sok segítségért, ötletért és véleményért.

A pásztázó elektronmikroszkópos felvételek elkészítését köszönöm a BME Polimertechnika Tanszéknek és Hári Józsefnek. A DSC méréseknél és kiértékelésnél nyújtott segítségét köszönöm Horváth Zsuzsannának és Kállay-Menyhárd Alfrédnek. Továbbá köszönöm a Műanyag- és Gumiipari Laboratórium összes dolgozójának a segítségét.

Köszönöm édesapámnak a dolgozat lektorálásában nyújtott segítségét, és a családom és barátaim támogatását.

2014. Október. 13.

Kárpáti Levente