

Wykorzystanie metod spektroskopowych w badaniach procesów i produktów polimeryzacji rodnikowej

Barbara PABIN-SZAFKO, Ewa WIŚNIEWSKA - Instytut Polimerów, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin

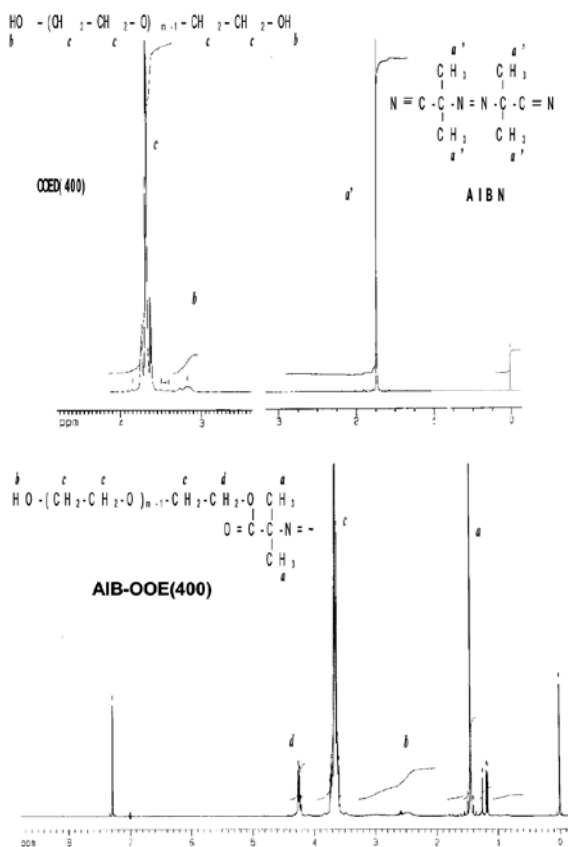
Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 7, 637-642

Wstęp

Posługiwanie się metodami spektroskopowymi wzajemnie uzupełniającymi się, tj. spektroskopią w podczerwieni (IR), w nadfiolecie i w zakresie światła widzialnego (UV-Vis), czy magnetycznym rezonansem jądrowym (NMR), pozwala na uzyskanie niezbędnych informacji przy identyfikowaniu struktury chemicznej związków i tym samym na badanie różnych procesów, np. w chemii polimerów, począwszy od syntezy inicjatorów, ich zachowania się w różnych warunkach, poprzez badanie pozostałych substratów, następnie produktów polimeryzacji, a także badanie innych procesów – modyfikacji lub destrukcji polimerów. W pracy zilustrowano przykłady takich badań.

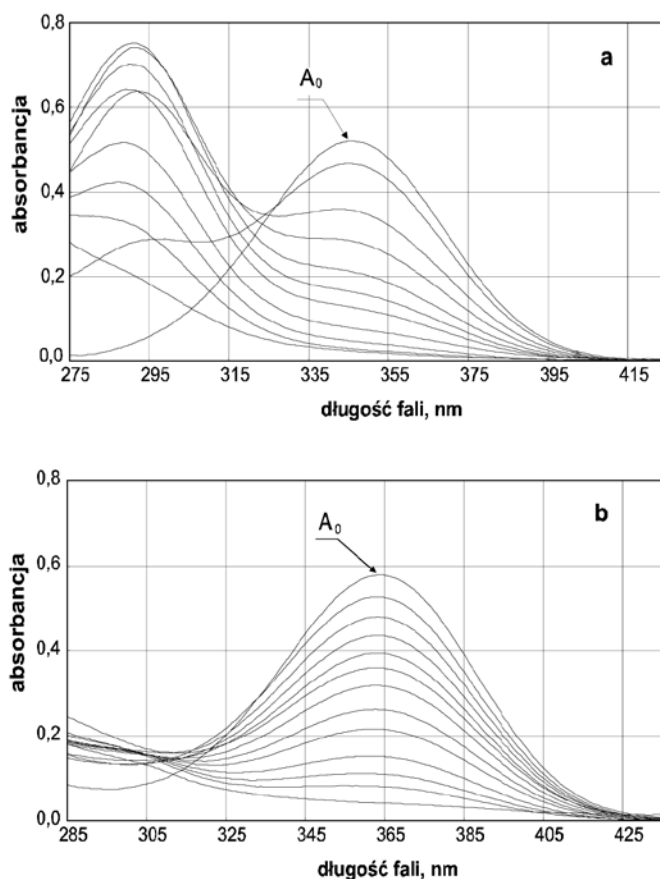
Badanie procesów poprzez analizę substratów i produktu

Metody spektroskopowe posłużyły do scharakteryzowania inicjatorów azowych, stosowanych w polimeryzacji rodnikowej monomerów winylowych. Inicjatory azoestrowe otrzymywano w reakcji Pinnera z 2,2'-azobisisobutyronitrylu (AIBN) oraz szeregu homologicznego dioli monodispersyjnych: 1,4-butanodiolu (1,4-BD), tri- i tetra(oksyetyleno)diolu [Tri(OE)D i Tetra(OE)D] oraz polidispersyjnych: oligo(oksyetyleno)dioli o $\overline{M}_n = 200$ i 400g/mol [OOED(200) i OOED(400)]. Budowę chemiczną, a także ilościową charakterystykę molekularną azoestrów, ustalano m.in. metodą jądrowego rezonansu magnetycznego ^1H NMR. Dzięki tej metodzie możliwe było również określenie, jakie cząsteczki polidispersyjnego diolu OOED(400) zostały wbudowane w azoester AIB-OOE(400). Przykład takich badań przedstawiono na rysunku 1 [1].



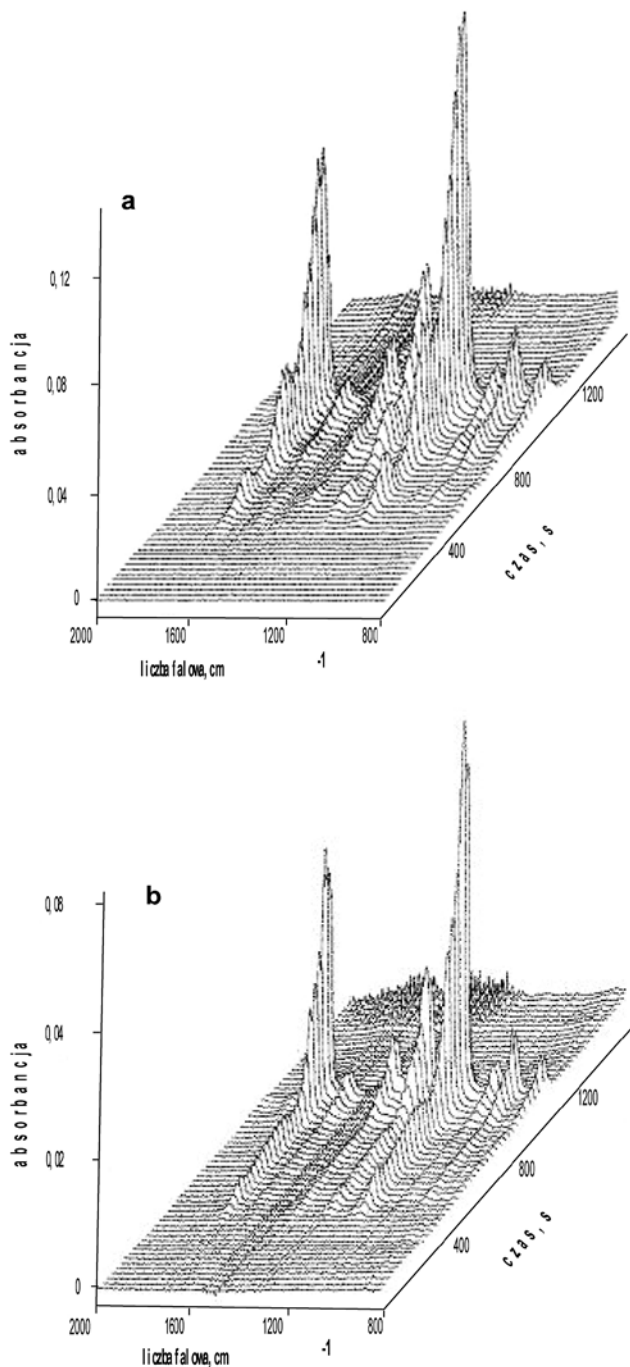
Rys. 1. Widma ^1H NMR substratów syntezy: diolu OOED(400) i AIBN oraz produktu: azoestru AIB-OOE(400) [1]

W badaniach kinetyki procesu termicznego rozpadu inicjatorów azowych może z powodzeniem być zastosowana metoda spektroskopowa UV-Vis [2]. Zarówno 2,2'-azobisisobutyronitryl (AIBN), jak i inne badane inicjatory azowe, np. 2,2'-azobis(2-metylopropionian-4-hydroksybutyloxy) (AIB-BD), wykazują w widmie UV-Vis symetryczne pasmo absorpcji wiązania azowego odpowiadające długości fali, odpowiednio $\lambda_{\text{max}} = 344,7\text{nm}$ i $361,7\text{nm}$ (rys. 2). Przesunięcie maksimum pasma charakterystycznego dla wiązania azowego w kierunku fal dłuższych (w odniesieniu do inicjatorów będących pochodnymi AIBN) jest spowodowane oddziaływaniem dłuższych łańcuchów pochodzących z diolu, sąsiadujących z wiązaniem azowym. W miarę postępu reakcji rozpadu w widmie UV-Vis każdego inicjatora, pojawia się drugie maksimum (w przypadku AIBN $\lambda_{\text{max}} = 290\text{nm}$), które początkowo rośnie (absorbancja wzrasta), a następnie obniża się. Obecność dodatkowego pasma wynika z tworzenia się produktów przejściowych rozpadu inicjatorów azowych. Efekt wpływu tych produktów na kształt widma UV-Vis jest widoczny zwłaszcza w przypadku AIBN (rys. 2a). Dla inicjatora AIB-BD oraz innych badanych inicjatorów, dodatkowe pasmo w znacznie mniejszym stopniu zakłóca przebieg widma absorpcyjnego (rys. 2b), a ponadto ich intensywności sugerują, odmienny niż w AIBN, bardziej jednorodny rozpad na produkty przejściowe.



Rys. 2. Zależność absorbancji (A) od długości fali (UV-Vis) podczas termicznego rozpadu inicjatorów azowych w DMF w temp. 75°C (czas rozpadu od 0 do 1050 min.): a – 2,2'-azobisisobutyronitryl (AIBN); b – 2,2'-azobis(2-metylopropionian-4-hydroksybutyloxy) (AIB-BD) [1, 2]

Połączenie metody spektroskopowej FT-IR z analizą termogravimetryczną TGA pozwala m.in. na badanie procesów destrukcji termicznej polimerów [3]. Przykład takich badań i charakterystyczne dla metody TGA-FTIR wyniki przedstawiono na rysunku 3.

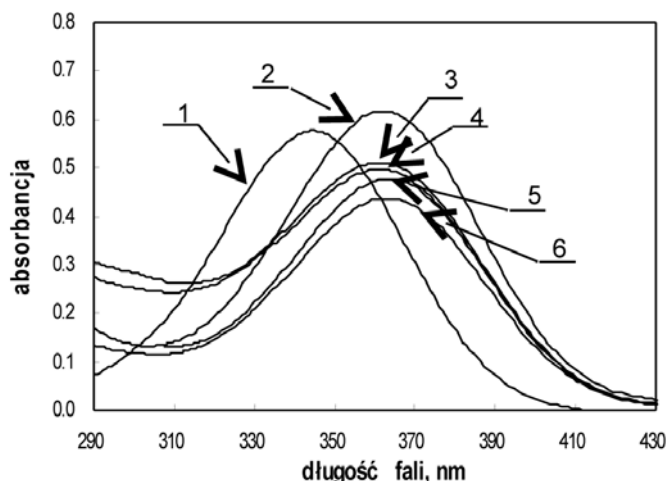


Rys. 3. Zależność absorbancji (FT-IR) od liczby falowej i czasu pirolizy (TGA): a – PMMA; b – PMMA/SWCNT [3]

Produkty destrukcji termicznej poli(metakrylanu metylu) (PMMA) i kompozytu z jednościennejmi nanorurkami węglowymi (PMMA/SWCNT) o różnej zawartości SWCNT obserwowano w podczerwieni w zakresie liczb falowych 800-2000 cm⁻¹, w tym główny produkt procesu depolimeryzacji PMMA – monomer, związany z liczbą falową 1170 cm⁻¹. Proces depolimeryzacji kończy się po 1500 s w temperaturze 495°C spoieleniem pozostałości, której ilość jest związana z ilością nanorurek węglowych dodawanych w procesie polimeryzacji *in situ*.

Analiza produktów

Produktami syntezy Pinnera, jak wcześniej wspomniano, są azoestry o budowie zmieniającej się w zależności od diolu stosowanego w reakcji. Wpływ długości łańcucha diolu jest widoczny w widmach absorpcyjnych UV-Vis inicjatorów azowych (rys. 4) [1].

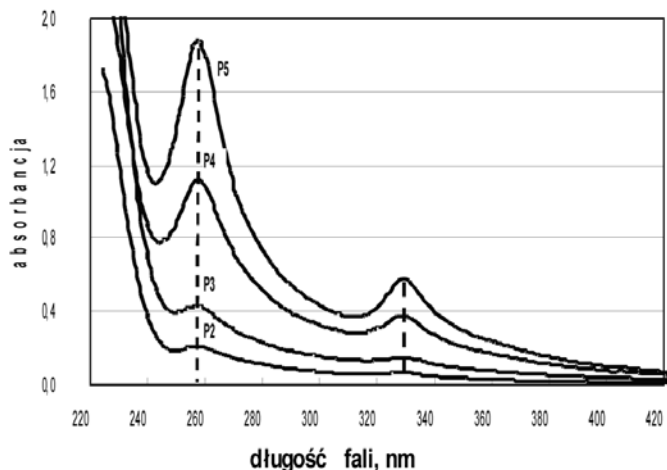


Rys. 4. Pasma absorpcyjne UV-Vis azoinicjatorów (-N=N-): 1 – AIBN (344,6 nm); 2 – AIB-BD (361,7 nm); 3 – AIB-Tri(OE) (360,8 nm); 4 – AIB-Tetra(OE) (361,9 nm); 5 – AIB-OOE(200) (362,9 nm); 6 – AIB-OOE(400) (362,9 nm) [1]

Maksimum pików potwierdzających obecność wiązania azowego dla AIBN odpowiada długości fali $\lambda_{max} = 344,6$ nm, natomiast w azoestrach, wraz ze wzrostem długości wbudowanego łańcucha diolu, maksima przesuwają się w kierunku wyższych wartości długości fal. Efekt ten określa się jako przesunięcie batochromowe.

Badanie produktów polimeryzacji *in situ* z nanocząstkami węglowymi w postaci nanorurek węglowych SWCNT, czy fulerenów C₆₀, z zastosowaniem metod spektroskopowych IR i UV-Vis, pozwala rozróżnić efekty fizyczne od chemicznych w oddziaływaniach międzycząsteczkowych [4, 5]. Przykład takich badań ilustrują rysunki 5 i 6.

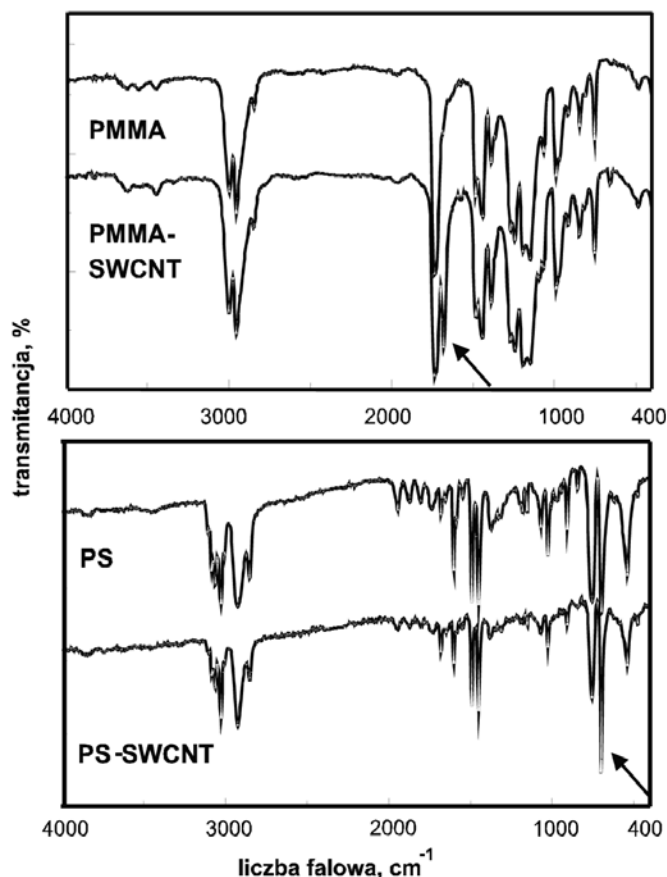
Potwierdzeniem chemicznego związania fulerenów z PMMA są widma UV-Vis (rys. 5), w których wyraźnie widoczne są sygnały od C₆₀, a ich intensywność zależy od ilości fulerenów w polimerze.



Rys. 5. Widma UV-Vis polimerów PMMA z różną zawartością fulerenu C₆₀ [4, 5]: P2 – 0,21; P3 – 0,49; P4 – 1,07; P5 – 2,11 g/cm³

W widmie IR poli(metakrylanu metylu) z nanorurkami węglowymi (rys. 6) następuje rozszczepienie sygnału od wiązania C=O w grupie estrowej, co może wynikać z faktu, że część merów sąsiaduje nie z kolejnym identycznym merem, ale ze związaną chemicznie nanocząstką węglową.

Natomiast w widmie polistyrenu z udziałem SWCNT znacznie wzrasta względna intensywność sygnału przy 700 cm⁻¹ dla drgań C_{Ar}-H, co jest wynikiem oddziaływania z nanorurkami zbudowanymi również z pierścieni sześciocłonowych.



Rys. 6. Widma IR polimerów „czystych” i produktów polimeryzacji z nanocząstkami węglowymi [4, 5]

Literatura

1. Pabin-Szafero B., Wiśniewska E., Szafero J.: *Azowe inicjatory funkcyjne – synteza i charakterystyka molekularna*. *Polimery* 2005, **50**, 4, 271.
2. Szafero J., Pabin-Szafero B., Onderko K., Wiśniewska E.: *Metodyka badania polimeryzacji rodnikowej. Cz. II. Oznaczanie stałej szybkości termicznego rozpadu inicjatorów azowych metodą wolumetryczną i spektrofotometryczną*. *Polimery* 2002, **47**, 1, 22.
3. Onderko K., Pabin-Szafero B., Szafero J.L.: *Poly(methyl methacrylate)/carbon nanotubes composites*. *Karbo* 2004, **49**, 4, 175.
4. Pabin-Szafero B., Wiśniewska E., Huczko A.: *Nanocząstki węglowe w procesie in situ*. *Karbo* 2009, **54**, 2, 79.
5. Pabin-Szafero B., Wiśniewska E.: *The systems polymerizing in the presence of carbon nanoparticles*. Chapter 11 in: *Fullerene Research Advances*. Ed. by C. N. Kramer, Nova Science Publishers, Inc., New York 2008, p. 227-255.

Dr inż. Barbara PABIN-SZAFKO – absolwentka Wydziału Włókienniczego Politechniki Łódzkiej. Specjalność technologia polimerów i włókien chemicznych. Obecnie jest adiunktem w Instytucie Polimerów w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie.

Dr inż. Ewa WIŚNIEWSKA jest absolwentką Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej, gdzie uzyskała też stopień doktora nauk technicznych. Obecnie jest adiunktem w Instytucie Polimerów w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie.

Rewolucyjne ogniwa paliwowe dzięki katalizatorowi z Polski

Tanie, lżejsze od dotychczasowych i zapewniające możliwość ciągłej pracy – ogniwa paliwowe na kwas mrówkowy mogą zrewolucjonizować rynek przenośnej elektroniki. Ich upowszechnienie będzie możliwe dzięki nowemu katalizatorowi, opracowanemu w Instytucie Chemii Fizycznej PAN. Ogniwo paliwowe, to urządzenie przetwarzające energię chemiczną w elektryczną. Prąd powstaje bezpośredni wskutek spalania paliwa w obecności katalizatorów, stosowanych na anodzie i katodzie ogniwa. Opracowany katalizator początkowo ma niższą aktywność od dotychczas stosowanych katalizatorów z czystego palladu. Różnica znika jednak już po dwóch godzinach pracy. Dalej jest tylko lepiej. Podczas gdy aktywność katalizatora na czystym palladzie nadal spada, nasz pracuje stabilnie.

Zaletą opracowanego w IChF PAN katalizatora, szczególnie istotną z ekonomicznego punktu widzenia, jest fakt, że zachowuje swe właściwości podczas pracy w kwasie mrówkowym niskiej czystości. Kwas mrówkowy tego typu można łatwo produkować w dużych ilościach, w tym także z biomasy, zatem paliwo do nowych ogniw mogłoby być bardzo tanie.

Kwas mrówkowy otrzymywany z biomasy byłby paliwem w pełni ekologicznym. Produktami reakcji zachodzących z jego udziałem w ogniwach paliwowych są woda i dwutlenek węgla. Ten drugi jest co prawda gazem cieplarnianym, ale biomasa jest pozyskiwana z roślin, które pochłaniają go podczas wzrostu. W rezultacie produkcja kwasu mrówkowego z biomasy i używanie go w ogniwach nie zmieniałyby ilości dwutlenku węgla w atmosferze. Ryzyko skażenia środowiska kwasem mrówkowym także jest niewielkie.

(*naukawpolsce.pap.pl*. 22.06.2011)