

Politechnika Śląska w Gliwicach
Wydział Chemiczny
Katedra Technologii Chemicznej Organicznej
i Petrochemii

Synthos S.A
Dział Badań i Rozwoju

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Dariusz Tercki

**Synteza innowacyjnych funkcjonalizowanych
nanokompozytów styrenowo-butadienowych metodą
polimeryzacji w emulsji Pickeringa**

Promotor pracy:

prof. dr hab. inż. Beata Orlińska

Promotor pomocniczy pracy:

dr hab. inż. Marcin Sajdak

Opiekun ze strony przedsiębiorcy:

dr inż. Dominika Słotwińska

Gliwice 2023

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Tytuł rozprawy doktorskiej:	Synteza innowacyjnych funkcjonalizowanych nanokompozytów styrenowo-butadienowych metodą polimeryzacji w emulsji Pickeringa
Dyscyplina naukowa:	Inżynieria chemiczna
Autor rozprawy doktorskiej:	mgr inż. Dariusz Tercki
Promotor rozprawy doktorskiej:	prof. dr hab. inż. Beata Orlińska
Promotor pomocniczy:	dr hab. inż. Marcin Sajdak
Opiekun ze strony przedsiębiorcy:	dr inż. Dominika Słotwińska

W rozprawie podjęto badania dotyczące optymalnych warunków prowadzenia procesu polimeryzacji emulsyjnej Pickeringa styrenu, oraz styrenu i butadienu w obecności anionowej krzemionki koloidalnej. Pracę podzielono na trzy zasadnicze etapy, które w założeniu prowadziły do otrzymania funkcjonalizowanego lateksu styrenowego i styrenowo-butadienowego charakteryzującego się odpowiednią morfologią, którą analizowano w badaniu mikroskopowym. W niniejszej pracy wyróżniono zatem następujące etapy:

Etap 1: dobór optymalnych warunków prowadzenia polimeryzacji periodycznej styrenu przy użyciu chlorowodoru azoinicjatora.

Etap 2: dobór związku funkcjonalizującego, który umożliwiłby otrzymanie lateksu w polimeryzacji emulsyjnej Pickeringa inicjowanej nadsiarczanem sodu.

Etap 3: Przeprojektowanie procesu periodycznego na półciągły i skalowanie procesu polimeryzacji funkcjonalizowanego lateksu styrenowego. Polimeryzacja pilotowa funkcjonalizowanych lateksów styrenowo-butadienowych o różnej zawartości butadienu.

W wyniku przeprowadzonych eksperymentów w Etapie 1 zidentyfikowano parametry wpływające na morfologię lateksów i końcową konwersję podczas procesu inicjowanego AAPH. Do tych parametrów należy typ i wielkość cząstek użytej krzemionki koloidalnej, pH fazy wodnej, temperatura procesu oraz udział procentowy krzemionki koloidalnej w odniesieniu do użytego do polimeryzacji styrenu. Na podstawie dobranych warunków prowadzenia procesu inicjowanego 2-2'-azobis(2-metylopropionamidyną) (AAPH) wykonano

analogiczną polimeryzacje przy użyciu nadsiarczanu sodu uzyskując znaczne zawartości koagulatu już na etapie prowadzenia procesu. Zupełnie odmienne zachowanie powiązane z zjawiskiem funkcjonalizacji styrenu, która w założeniu przyczynia się do poprawy kompatybilności hydrofobowego polimeru z hydrofilową i anionową krzemionką koloidalną w wyniku wprowadzenia określonych grup kationowych pochodzących od inicjatora AAPH. Podjęto, więc badania w kierunku możliwości funkcjonalizacji lateksu w łańcuchu (*in-chain*) poprzez dobór odpowiedniego monomeru, który pełniłby rolę promotora adhezji do krzemionki koloidalnej. W tym celu wytypowany układ reakcyjny inicjowany nadsiarczanem sodu, lub mieszaniną równomolową nadsiarczanu sodu i AAPH testowano z różnymi monomerami funkcjonalizującymi w ramach eksperymentów etapu 2. Dobór monomerów wynikał z pozytywnego wpływu chlorowodoru azoinicjatora na kompatybilność otrzymanego lateksu z krzemionką koloidalną. Wytypowano więc monomery, które w swojej budowie zawierały:

- pierwszorzędową grupą aminową,
- grupę aryloamonową,
- grupę aminową i sulfonową,
- grupę amidową, która w warunkach prowadzenia procesu może hydrolizować do kwasu karboksylowego,
- grupę amidową, która łatwo hydrolizuje do pierwszorzędowej aminy.

Biorąc pod uwagę niską cenę nadsiarczanu sodu oraz jego dostępność kolejne eksperymenty z przeprojektowaniem procesu periodycznego na półciągły wraz z skalowaniem prowadzono według opracowanej formułacji z wytypowanym monomerem w ramach etapu 3. Opracowaną recepturę w procesie periodycznym przeprojektowano z sukcesem na proces półciągły uzyskując właściwe parametry wielkości cząstek, oraz odpowiednią morfologię potwierdzoną w badaniu mikroskopowym. Przeprojektowany lateks funkcjonalizowany skalowano z skali 200 g do 7000 g na instalacji pilotowej o pojemności 10 l. W wyniku skalowania procesu uzyskano z powodzeniem lateks polistyrenowy o właściwej morfologii. W kolejnych próbach wprowadzono do receptury butadien w różnych stężeniach uzyskując z powodzeniem w skali 7000 g funkcjonalizowane lateksy styrenowo-butadienowe w wersji sztywnej i wersji o umiarkowanej sztywności. Podsumowując z powodzeniem otrzymano funkcjonalizowane lateksy inicjowane nadsiarczanem sodu w skali pilotowej 10 l. Opracowana receptura polimeryzacji emulsyjnej Pickeringa charakteryzuje się potencjałem wdrożeniowym jako składnik uszlachetniający mieszanki zarówno w już rozpoznanych aplikacjach lateksów styrenowo-butadienowych jak i w potencjalnych nowych aplikacjach technicznych, w których

funkcjonalizacja kopolimeru styrenowego i styrenowo-butadienowego może mieć istotne znaczenie.