

OTRZYMYWANIE POLI(ALKOHOLU WINYLOWEGO) – PVAL

Bogactwo właściwości fizykochemicznych jakie oferują polimery pozwala na otrzymanie zróżnicowanych materiałów, o różnej wytrzymałości, przezroczystości, odporności fizycznej czy chemicznej, które determinują ich zastosowanie. Właściwości te można w sposób kontrolowany zmieniać w zależności od składu jakościowego, struktury wewnętrznej, poprzez odpowiednie modyfikacje strukturalne, łączenie kowalencyjne lub niekowalencyjne z innymi związkami. Bardzo istotna jest również długości łańcuchów polimerowych, masa cząsteczkowej i jej rozrzut a także sposób otrzymywania związku makrocząsteczkowego oraz wiele innych czynników. Obecnie trudno jest wskazać dziedzinę, w której zupełnie nie korzysta się z dobrodziejstw tej grupy związków. Ponadto, cukry, białka czy kwasy nukleinowe, będące materiałami budulcowymi żywych organizmów, są również związkami o charakterze polimerowym. Aktualnie wiele uwagi poświęca się makrocząsteczkom biodegradowalnym i biokompatybilnym, czyli takim, które stosunkowo łatwo, pod wpływem czynników naturalnych, czy też działania mikroorganizmów, rozkładają się na substancje prostsze. Cechy te sprawiają, że biopolimery są bardzo chętnie stosowane w medycynie (chirurgia, protetyka, stomatologia). Jednak najbardziej interesujące chemików i farmaceutów koncepcje dotyczą zastosowań polimerów do kontrolowanego, powolnego dozowania leków oraz bezpośredniego ich dostarczania w miejsca zmienione chorobowo.

Podstawowe pojęcia

Polimer - wielkocząsteczkowy związek chemiczny powstały z połączenia prostych cząsteczek (monomerów) o niskim ciężarze cząsteczkowym. Cechą charakterystyczną polimerów jest występowanie powtarzających się fragmentów cząsteczki, zwanych merami.

- $n\text{CH}_2=\text{CH}_2$: monomer
- $-\text{[CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n-$: polimer
- $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$: mer

Homopolimer - wielkocząsteczkowy związek chemiczny składający się z jednego rodzaju merów.

Kopolimer - wielkocząsteczkowy związek chemiczny składający się z dwóch rodzajów merów.

Podział polimerów ze względu na pochodzenie

- naturalne
 - biopolimery (kwasy nukleinowe, polisacharydy, polipeptydy)
 - celuloza (bawełna, drzewo)
 - wełna, jedwab, PHB bakteryjne
- półsyntetyczne – modyfikowane polimery naturalne

- syntetyczne – poliolefiny, polimery winylowe, poliamidy, poliestry, polietery, poliuretany, tworzywa kondensacyjne itp.
- nieorganiczne – polikrzemiany

Masa cząsteczkowa polimeru

Charakterystyczną cechą polimerów jest brak ściśle zdefiniowanej masy cząsteczkowej, ponieważ stanowią one zawsze mieszaninę makromolekuł o różnej długości i podobnej, jakkolwiek nieidentycznej budowie. Dlatego dla danego polimeru stosuje się pojęcie średniej masy cząsteczkowej (M) i stopnia polimeryzacji (P), który wskazuje liczbę merów o masie M_m znajdujących się w jednej makrocząsteczce.

$$P = \frac{M}{M_m}$$

średnia masa cząsteczkowa polimeru definiowana jest jako:

$$M_n = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i}$$

Wagowo średnia masa cząsteczkowa polimeru definiowana jest jako:

$$M_w = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i}$$

M_i - masa cząsteczek polimeru

N_i - liczba cząsteczek polimeru, która jest ilorazem całej masy polimeru przez liczbę zawartych w niej cząsteczek

M_w określa udział wagowy cząsteczek o masie M_i względem całej masy polimeru. W przypadku polimeru monodispersyjnego $M_n=M_w$, dla polimeru polidispersyjnego iloraz średniej liczbowej masy cząsteczkowej i średniej wagowej masy cząsteczkowej jest miarą stopnia polidispersji polimeru. Wielkość tego ilorazu wskazuje jak szeroki jest rozrzut mas cząsteczkowych.

Polidispersyjność polimeru - rozkład makrocząsteczek o różnych masach molowych.

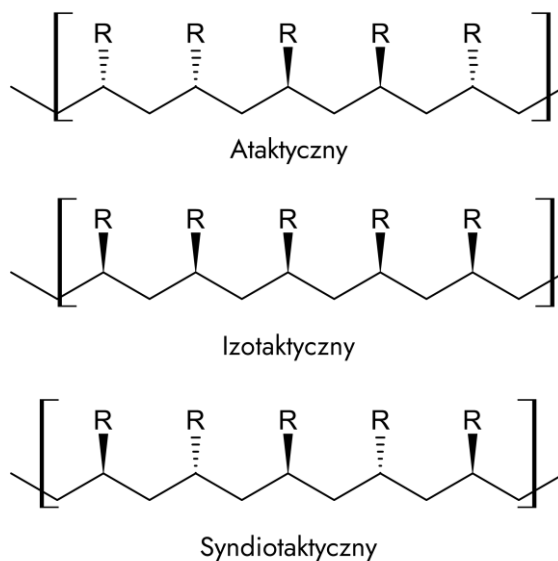
Stosunek M_w/M_n może być miarą niejednorodności mas molowych próbki polimeru. Wartość tego stosunku nazywamy polidispersyjnością polimeru. Dla stosunku mas $M_w/M_n=1$, polimer nosi nazwę polimeru monodispersyjnego.

Taktyczność polimerów

Wszystkie polimery zawierające centra chiralności charakteryzują się pewną stereoregularnością (taktycznością). W zależności od regularności rozmieszczenia centrów chiralności o danej konfiguracji absolutnej bądź braku tej regularności wyróżnia się:

- polimery ataktyczne – poszczególne centra asymetrii posiadają konfigurację przypadkową

- polimery izotaktyczne – wszystkie centra asymetrii mają identyczną konfigurację
- polimery syndiotaktyczne – kolejne centra asymetrii charakteryzuje przemienna konfiguracja



Typy polireakcji:

- **polimeryzacja (polimeryzacja łańcuchowa)**
 - **rodnikowa**; inicjatorami polimeryzacji są związki chemiczne zdolne do wytwarzania w wyniku rozpadu termicznego, kwantu światła lub reakcji redoks wysokoenergetycznych rodników o krótkim czasie życia i słabej stabilizacji rezonansowej. Najczęściej stosowanymi inicjatorami są dwualkilo- i dwuarylonadtlenki (np. nadtlenek benzoilu) wodoronadtlenki, związki azowe, nadsiarczany.
 - **jonowa** (kationowa, anionowa, żyjąca); wykorzystywana do otrzymywania polimerów (funkcjonalizowanych, blokowych, szczepionych, gwieździstych) o określonej masie cząsteczkowej i niskim stopniu polidispersyjności (polimery tailor-made czyli „szyte na miarę”)
 - **jonowo-koordynacyjna** (kationowa lub anionowa koordynacja cząsteczek monomeru na aktywnym katalitycznym kompleksie (sole Ti/V). Polega na wbudowywaniu monomeru w rosnący łańcuch, stereospecyficzna (synteza polimerów taktycznych).
- **polikondensacja (polimeryzacja stopniowa, kondensacyjna)**; wielokrotna reakcja pomiędzy monomerami, przebiegająca stopniowo, z wydzieleniem niskocząsteczkowego produktu ubocznego np. wody. Ze względu na zastosowane substraty dzielona jest na:
 - homopolikondensacja (monomer heterodifunkcyjny)
 - heteropolikondensacja (dwa monomery homodifunkcyjne)
- **poliaddycja**; polimeryzacja o charakterze stopniowym, nie łańcuchowym w której nie występują produkty uboczne np. otrzymywanie poliuretan

Stany fizyczne polimerów i ich przemiany

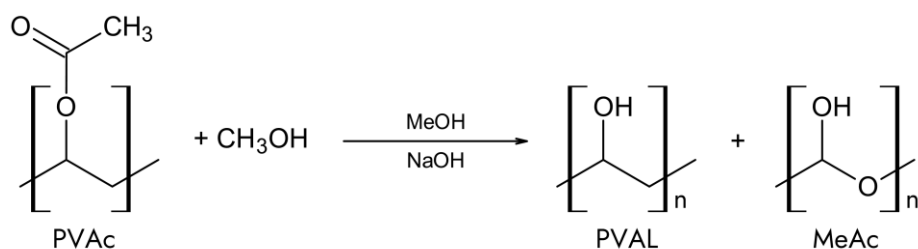
Polimerów zwykle występują w stanie stałym, w formie amorficznej i krystalicznej. Polimery amorficzne (bezpostaciowe) są wynikiem nieuporządkowania makrocząsteczek względem siebie, natomiast polimery krystaliczne wykazują pewne obszary dużego uporządkowania (stopień krystaliczności polimeru). Polimery mogą występować w jednym z trzech stanów fizycznych:

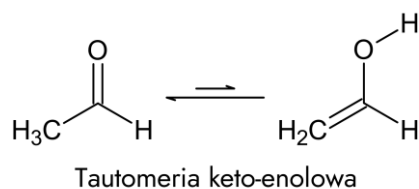
- szklisty - stan ten charakteryzuje nieuporządkowanie makrocząsteczek, ale jednocześnie twardość i kruchość wynikającą z tego, iż jest on w tym stanie przechłodzoną cieczą,
- elastyczny – w tym stanie polimer, pod wpływem przyłożonej siły, odkształca się, ale po pewnym czasie powraca do pierwotnego kształtu,
- plastyczny – w tym stanie polimer, w wyniku przyłożonej siły, trwale się odkształca. Temperatura, w której następuje przejście ze stanu szklistego do elastycznego lub odwrotnie nazywa się temperaturą zeszklenia (T_g). Temperatura przejścia ze stanu elastycznego do plastycznego lub odwrotnie nosi nazwę temperatury płynięcia (T_m)

Poli(alkohol winylowy)

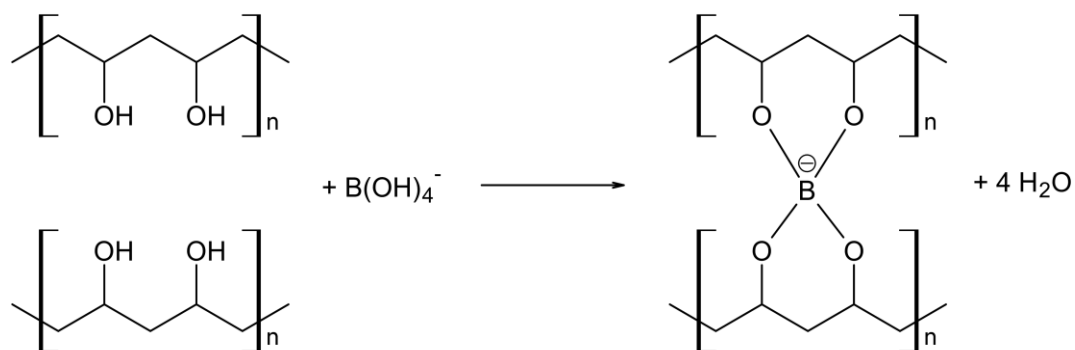
W literaturze opisywany jest skrótami PVA lub PVAL to polimer winylowy o wzorze ogólnym $[-CH_2-CH(OH)-]_n$.

Poli(alkohol winylowy) to biały bezwonny proszek, nie posiadający zapachu oraz smaku. Polimer ten rozpuszcza się w wodzie, nieznacznie rozpuszcza się w alkoholu etylowym, natomiast zupełnie nie rozpuszcza się w innych rozpuszczalnikach organicznych. Dzięki obecności grup wodortlenowych PVAL wykazuje dużą reaktywność chemiczną. Dość łatwo może on ulegać reakcjom estryfikacji, halogenowania, odwodnienia, czy eteryfikacji. PVAL otrzymuje się w wyniku hydrolizy poli(octanu winylu) PVAc, ponieważ alkohol winylowy jest związkiem nietrwałym, ulegającym tautomerii keto-enolowej do aldehydu octowego. Równowaga tautomerizacji jest tak bardzo przesunięta w kierunku acetaldehydu, że alkohol ten jako monomer winylowy nie daje możliwości polimeryzacji.





Na skalę przemysłową PVAL otrzymuje się w procesie ciągłym z PVAc. Ze względu na metodę otrzymywania średnia masa molowa PVAL jest ściśle związana z masą wyjściowego PVAc, a hydroliza nigdy nie przebiega całkowicie do końca. Dostępny handlowo PVAL jest formalnie kopolimerem PVAL i PVAc, z niewielką zawartością tego drugiego. W obecności jonów boranowych dochodzi do sieciowania i gwałtownego wzrostu lepkości roztworu PVAL. Proces żelowania polega na łączeniu łańcuchów polimerowych jonami boranowymi poprzez wytworzenie wiązań wodorowych bądź kowalencyjnych. W wyniku procesu zmienia się konsystencja z płynnej w galaretowatą – powstaje hydrożel.



PVAL ze względu na swoją hydrofilność i rozpuszczalność w wodzie jako jeden z niewielu polimerów winylowych, ma szansę stać się polimerem biodegradowalnym. Może być również stosowany jako nośnik dla mikroorganizmów, ponieważ wykazuje zdolność pułapkowania mikroorganizmów (4mm kształtka z usieciowanego PVAL jest w stanie kapsułkować do miliarda komórek drobnoustrojów).

Ze względu na swoją nietoksyczność, biokompatybilność, niekancerogenność i doskonałe własności chemiczne polimer ten wykazuje potencjał do wykorzystania w obszarze medycyny i farmacji. Wytwarza się z niego systemy kontrolowanego uwalniania leków jako tabletki, soczewki czy aktywne opatrunki. Wykorzystywany jest do wytwarzania nici chirurgicznych, implantów, rusztowań do hodowli komórek oraz sztucznych narządów.

Systemy kontrolowanego uwalniania substancji aktywnej z polimeru:

- kontrolowane pęcznienie - polega na uwalnianiu leku pod wpływem pęcznienia usieciowanego polimeru pod wpływem wody. Poprzez rozmiar napęczniałego tworzywa kontroluje się ilość uwolnionej substancji aktywnej.

- rozpuszczanie polimeru – następuje uwalnianie określonych dawek leku dzięki stopniowemu rozpuszczaniu PVA. Tworzywo to jest następnie wydalone przez organizm bez potrzeby usuwania implantów.
- rozpuszczanie kryształów - opiera się na zmianie fazy polimeru z krystalicznej na amorficzną, a jego zaletą jest brak konieczności stosowania toksycznych związków sieciujących.
- modulowane - do uwolnienia substancji leczniczej dochodzi po zadziałaniu bodźca zewnętrznego, jakim może być przyłożone pole elektryczne.

Substancjami uwalnianymi z PVAL za pomocą powyższych systemów mogą być: leki przeciwbólowe, antybiotyki, hormony, leki przeciwnowotworowe, witaminy i inne.

Cel ćwiczenia:

Celem ćwiczenia jest otrzymanie poli(alkoholu winylowego) w wyniku reakcji deestryfikacji poli(octanu winylu).

Materiały:

poli(octan winylu) - 5g

metanol - 100 cm³

wodorotlenek sodu, 1 M w metanolu - 10 cm³

boran sodu (boraks) - ok. 20 mg

jod w jodku potasu - kilka kropel

kwas solny stężony - kilka kropel

Wykonanie ćwiczenia:

W kolbie kulistej trójszyjnej (pojemności 250 cm³) zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne oraz wkraplacz rozpuścić 5 g PVA w 100 cm³ metanolu w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej. Kolbę należy umieścić w łaźni wodnej w temperaturze wrzenia mieszaniny reakcyjnej tj. ok 70°C. Po rozpuszczeniu, przy ciągłym mieszaniu wkropić za pomocą wkraplacz 10 cm³ 1 M roztworu KOH w metanolu i ogrzewać jeszcze przez 15 minut. Masa reakcyjna żeluje i przechodzi w zawiesinę powstałego PVAL w metanolu. Wytrącony osad (1) odsączyć na sączku z bibuły, przemywając osad metanolem. Próbkę produktu (2) do analizy pobrać na osobny sączek i nadal przemywać do odmycia nadmiaru zasady (odczyn obojętny wobec papierka uniwersalnego).

Na raz następny:

Osad 1 i 2 przełożyć na osobne szalki (podpisane 1 i 2) i wstawić do suszarki (70°C) na 15 minut. Zważyć oba wysuszone części produktu.

Identyfikacja powstałego produktu:

Suchy produkt (ta część która była odmywana do odczynu obojętnego) (ok. 0,02-0,10 g.) rozpuścić w wodzie (ok. 5 cm³) i do tego roztworu dodać kilka kropel roztworu jodu w jodku potasu, rozcieńczyć wodą do uzyskania bladożółtego zabarwienia (do objętości ok. 25 cm³). Do 5 cm³ tego bladożółtego roztworu dodać ok. 50 mg boranu sodu (boraksu) i kilka kropel stężonego kwasu solnego. Zabarwienie roztworu ma kolor niebiesko-zielony, co świadczy o obecności PVAL.

Uwaga: W przypadku słabego zabarwienia dodać jeszcze trochę boranu sodu.

W sprawozdaniu należy zamieścić reakcję deestryfikacji PVA i wynik obliczenia wydajności reakcji z masy produktu.