

POLIMEREK ELŐÁLLÍTÁSA

szintézis (kémia) és kivitelezési módok

Szintézis:

- **Láncreakcióban:** polimerizáció
 - Gyökös
 - Ionos: kationos, anionos
 - anionos koordinációs (Ziegler-Natta; sztereospecifikus)
 - csoportátviteli (“group transfer”): akrilszármazékok (ionos polimerizációhoz hasonló)
 - gyűrű felnyílásos (“ring opening”) polimerizáció
- **Nem láncreakcióban:** lépéses (step) polimerizáció
 - polikondenzáció
 - poliaddíció

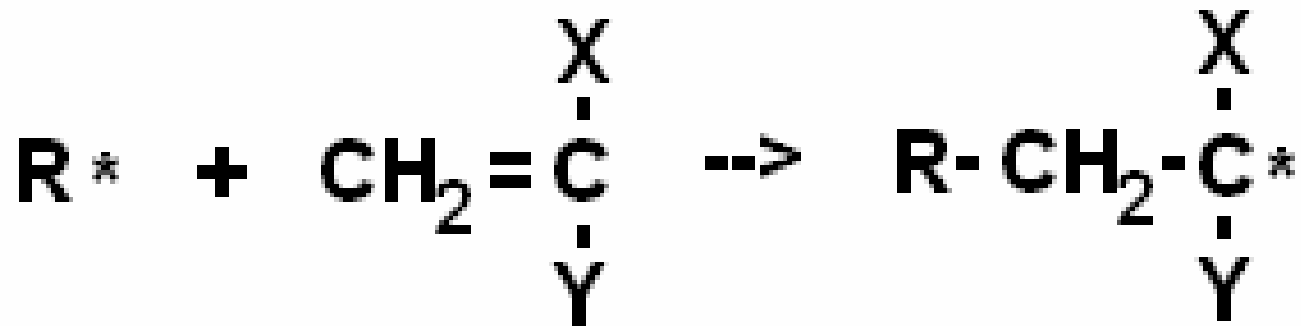
- **Monomer:**

- **Láncreakcióban:** telítetlen vegyület, vagy gyűrűs molekula
- **Nem láncreakcióban:** két vagy több reakcióképes funkciós csoportot tartalmazó vegyületek

LÁNCREAKCIÓK

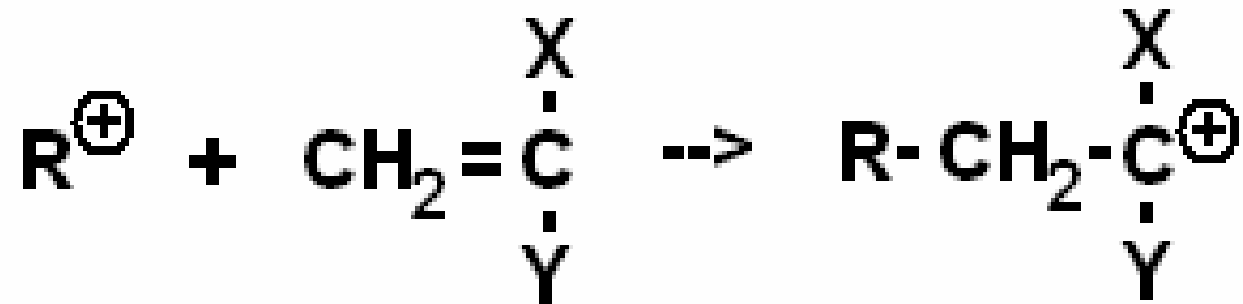
Telítetlen vegyületek polimerizációja
(“vinil”, “olefin”, “addíciós” polimerizáció)

- **A mechanizmust meghatározó tényezők:**
Elektronszerkezet; szubsztituensek; termék stabilitása
- **Gyökös mechanizmus:** a gyökstabilizáció lehetősége a döntő

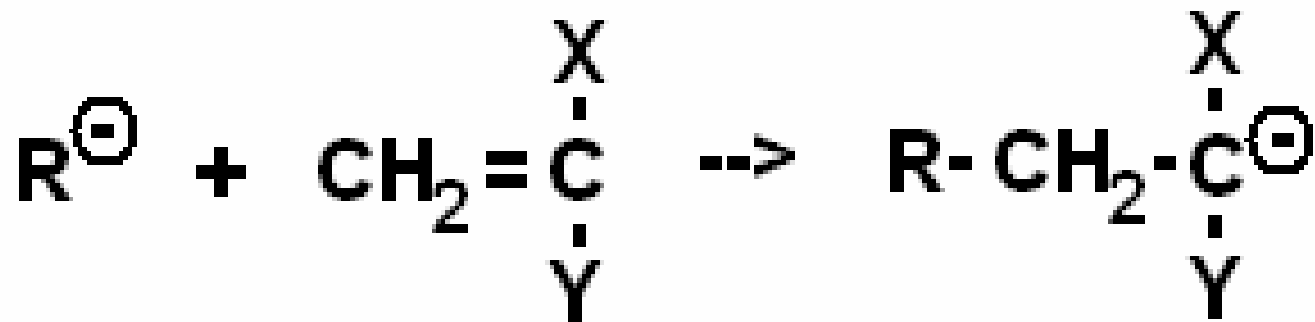


LÁNCREAKCIÓK

- **Kationos mechanizmus:** elektrondonor szubsztituensek



- **Anionos mechanizmus:** elektronakceptor szubsztituensek



LÁNCREAKCIÓK

- Egyes monomerek többféle mechanizmus szerint polimerizálhatók:

monomerek	iniciálás típusa		
	gyökös	kationos	anionos
etilén	+	-	+
sztirol	+	+	+
1,3 diének	+	+	+
halogénezett olefinek	+	-	-
(met)akrilátok	+	-	+
vinil éterek	-	+	-
n-vinil-pirrolidon	+	+	-

GYÖKÖS POLIMERIZÁCIÓ

- **Elemi lépései:**

- **iniciálás** (initiation):



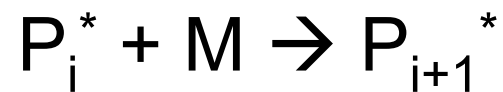
- **láncnövekedés** (chain propagation):



·

·

·



GYÖKÖS POLIMERIZÁCIÓ

- **Elemi lépései:**

- **lánczáródás** (chain termination):



(rekombinációs láncvégződés)



(diszproporció)

- **láncátadás** (chain transfer):

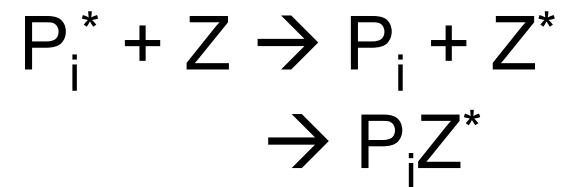


(oldószerre, monomerre, polimerre, iníciátorra)

GYÖKÖS POLIMERIZÁCIÓ

- **Elemi lépései:**

- **inhibíció, retardálás** (inhibition, retardation):



I, M, X, Z, P_i: iníciátor, monomer, láncátadószers,
inhibítor (retarder), polimer molekula

R*, P*, X*, Z*: szabad gyökök

A gyökös polimerizáció jellemzői:

- A gyökös polimerizáció elemi reakciói nem a láncreakció egyes szakaszai, az iniciálástól a záródásig a folyamat gyorsan végbemegy. Adott hosszúságú polimer molekulák képződnek, a polimerizáció kezdettől fogva stacionáriusnak tekinthető („steady state”).

A gyökös polimerizáció jellemzői:

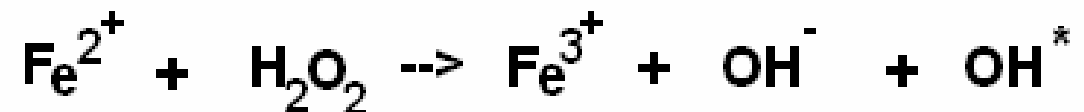
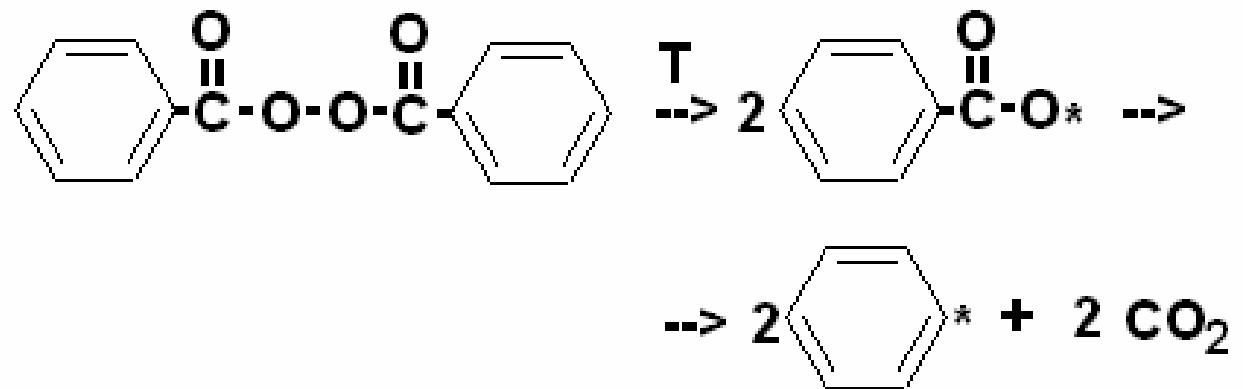
- A folyamat statisztikus jellege miatt polidiszperz polimer képződik.
- A (kinetika) láncot vivő gyökök koncentrációja rendkívül kicsi és élettartamuk rövid. Gyakorlatilag csak még el nem reagált monomer és már képződött polimer van jelen, valamint az iniciátor még meglévő része, amely folyamatosan új láncokat indít.

Gyökös iníciátorok:

- peroxidok, azo- és diazo- vegyületek
- **Iníciálás:** termikus, vagy fotolitikus
 - t-butil-hidroperoxid; kumil hidroperoxid;
dibenzoil-peroxid; di-t-butil-peroxid;
di-kumil-peroxid (100 °C felett)
 - TEMED (N,N,N',N'-tetrametil-etiléndiamin) = aktivátor
csökkenti az iníciálás hőmérsékletigényét
(pl. szobahőmérsékletre)

Gyökös iníciátorok:

- Peroxi-dikarbonátok: 30 °C körül már iníciál.
- Vizes közegben használható iníciátorok: $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$; $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
- azo-bisz-izo-butironitril (AIBN, 50 °C), diazo-amino-benzol (100 °C)



Telomerizáció: funkciós végcsoport kialakítása láncátadással.

Inhibíció: a polimerizáció elindulásának meggátlása adott időre (inhibitorokkal)

Retardálás: a polimerizációs folyamat lelassítása (retarderekkel)

(kinonok, aromás nitro-vegyületek,
kondenzált-gyűrűs aromás vegyületek)

POLIMERIZÁCIÓS ELJÁRÁSOK

1. Tömb (bulk) polimerizáció: (homogén és heterogén tömb polimerizáció)

- A polimerizációs elegy komponensei: monomer, iníciátor, polimer
- A polimer mennyiségének növekedésével nő a viszkozitás (géleffektus) → rossz hőelvezetés, a polimerizáció nem vezérelhető.
- A túlmelegedés mellékreakciókhoz (elágazások), dekompozícióhoz vezet.
- Nagy polimerizációfok: (P), $M_r = 3-5 \times 10^5$
- A polimerizációt csak 40-60 % konverzióig vezetik. A termék tiszta.

POLIMERIZÁCIÓS ELJÁRÁSOK

2. Szuszpenziós polimerizáció:

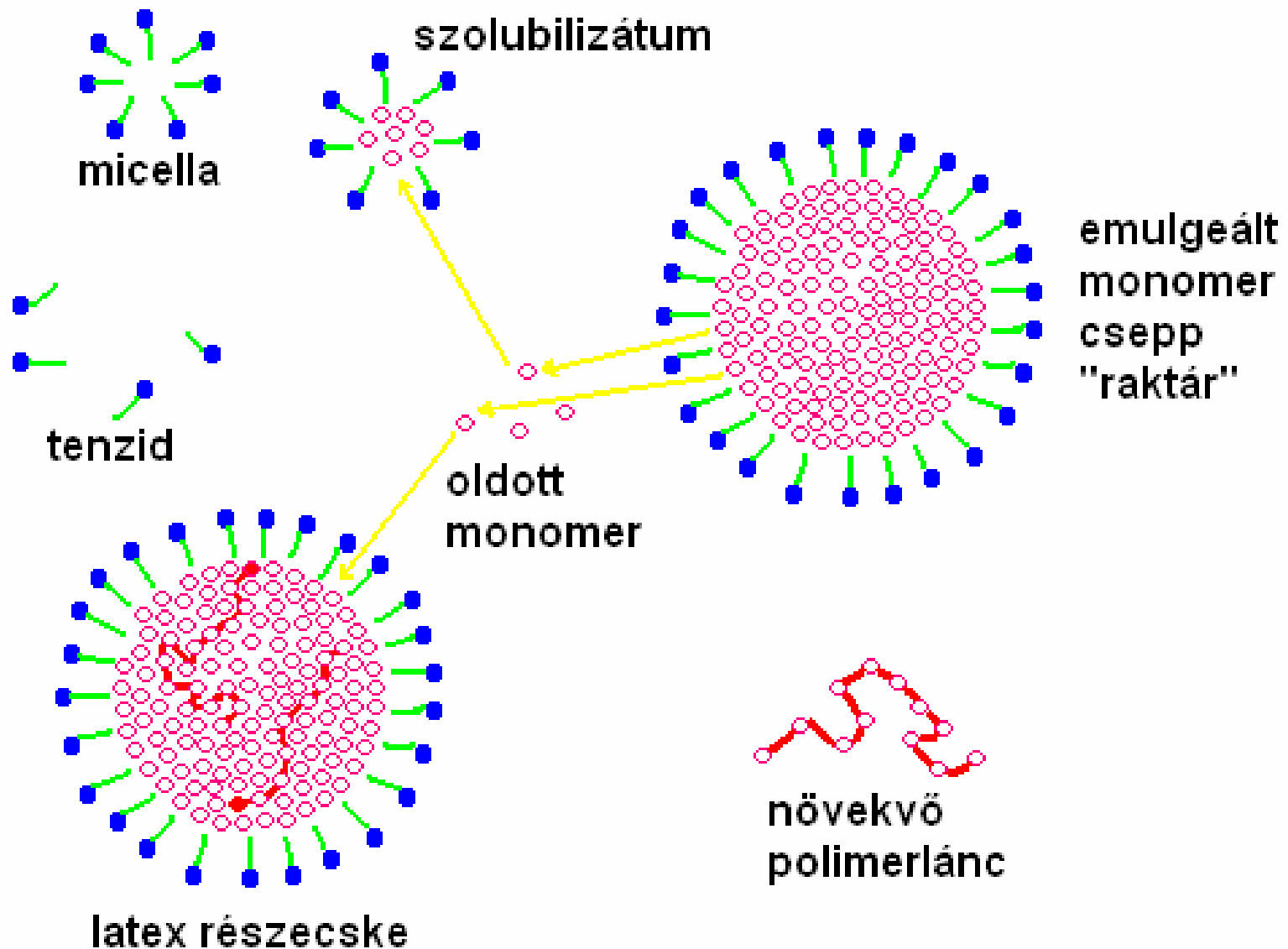
- Vízoldhatatlan monomer, víz (közeg), monomer-oldékony iníciátor, diszpergálószer (pl. PVA, Na-CMC védőkolloidok)
- Jó hőelvezetés.
- A cseppek mérete a diszpergálószer koncentrációjától és minőségétől és a keverés intenzitásától függ.
- „micro-bulk” polimerizáció.
- „gyöngypolimerizáció”: ha $d > 10\mu\text{m}$

POLIMERIZÁCIÓS ELJÁRÁSOK

3. Emulziós polimerizáció:

- Vízoldhatatlan monomer, víz (közeg), víz-oldékony iníciátor, emulgeálószer (anionos, vagy nagy HLB értékű nemionos tenzid)

3. Emulziós polimerizáció



POLIMERIZÁCIÓS ELJÁRÁSOK

3. Emulziós polimerizáció:

- A polimerizáció a duzzadt micellákban indul.
- Jó hőelvezetés.
- A végtermék stabilis polimer diszperzió (latex), amely felhasználható közvetlenül is (festékek, bevonatok alapanyaga, ragasztás, impregnálás, stb.)
- Koaguláltatás után a polimer tisztítható.
- Mindig tartalmaz tenzid szennyeződést.
- Alapkutatás: monodiszperz, 10-1000 nm-es részecskék kontrolláltan szintetizálhatók.
- Ipari gyakorlatban a leggyakoribb technológia.

POLIMERIZÁCIÓS ELJÁRÁSOK

4. Oldatpolimerizáció:

- Oldószer, monomer, iníciátor.
- Homogén oldószeres polimerizáció: a képződő polimer is oldódik az oldószerben. A végtermék polimeroldat, közvetlenül is felhasználható (lakkipari filmképző, ragasztó, stb.)
- Heterogén oldatpolimerizáció: a képződő polimer folyamatosan kicsapódik a rendszerből (szűrhető).
- Egyenletes hőelvezetés (polimerizáció gyakran reflux alatt), a polimerizáció irányítása egyszerű.
- Az oldószer miatt viszonylag lassú reakció és költséges eljárás.

IONOS POLIMERIZÁCIÓ

Elemi lépései: iniciálás, láncnövekedés, láncátadás, lánczáródás

Élő (living) polimerizáció: szigorú követelmények (pillanatszerű iniciálás, nincs lánczáródás, nincs láncátadás)

- Iniciálás: anionizáció, kationizáció.
- Érzékeny (nyomnyi) szennyeződésekre → „dry box” vagy „high vacuum” technikát alkalmaznak.
- Gyakran érzékeny az oldat polaritására és az ellenionra.
- Alacsonyabb hőmérsékleten játszódik mint a gyökös polimerizáció (gyakran kriogén körülmények között, $T \sim -80$ °C).
- A lánczáródás az ionos jelleg megszűnésével megy végbe.

IONOS POLIMERIZÁCIÓ

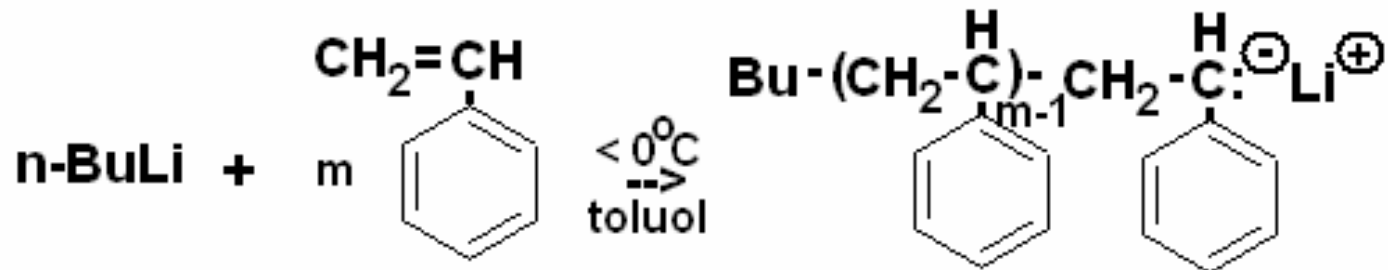
Élő (living) polimerizáció: (folyt.) :

- A polimerizációfok kiválóan kontrollálható: $P = \frac{[M]_0}{[I]}$
- Monodiszperz polimerláncok szintetizálhatók: $Q \leq 1.1$
- Funkciós végcsoport(ok) generálható(k)

IONOS POLIMERIZÁCIÓ

Anionos polimerizáció:

- Monomerek: olefinszármazékok, laktámok, laktonok, oxiránok, izocianátok, stb.
- Iniciátorok: fémamidok, fémalkoxidok, fémek cianidjai, foszfinek és aminok, fémorganikus vegyületek.
- Tipikus oldószerek: toluol, THF, DMSO, benzol, stb.



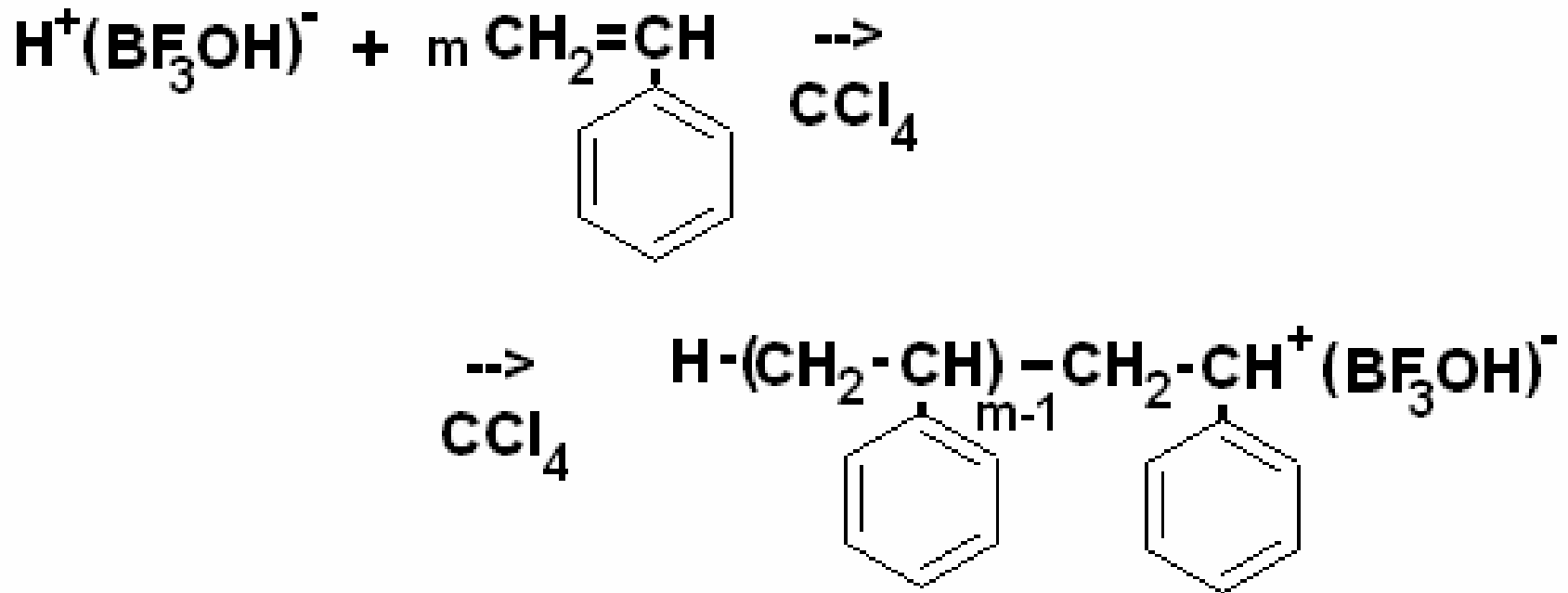
IONOS POLIMERIZÁCIÓ

Kationos polimerizáció:

- Monomerek: elektron donor szubsztituenseket tartalmazó etilénszármazékok, sztirol és származékai, diének, izobutilén, O, S és N tartalmú heterociklusok, stb.
- Iniciátorok: Brönsted savak (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4 , stb.),
- Lewis savak (BF_3 , AlCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , stb.), stabil karbénium sók.
- Tipikus oldószerek: nitrobenzol, CS_2 , MeNO_2 , CCl_4 , stb.

Élő ionos polimerizáció: alapkutatás számára kitűnő, monodiszperz polimerláncok szintetizálhatók!

IONOS POLIMERIZÁCIÓ: Kationos polimerizáció:



Élő ionos polimerizáció: alap kutatás számára kitűnő, monodiszperz polimerláncok szintetizálhatók!

POLIKONDENZÁCIÓ (PK)

Lépcsős mechanizmus: bifunkciós csoporttal rendelkező monomerek összekapcsolódása, kis molekulájú melléktermék keletkezése mellett.

- Homo-PK heterofunkciós monomerből:



pl. hidroxikarbonsav \rightarrow poliészter

- Hetero-PK homofunkciós monomerből:



pl. glikol + dikarbonsav \rightarrow poliészter

- Homo-PK homofunkciós monomerből:



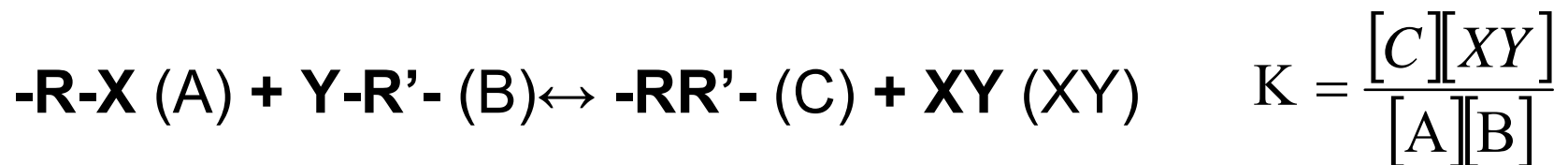
pl. glikol \rightarrow poliéter

POLIKONDENZÁCIÓ (PK)

A képződő polimer szerkezete szerint:

- Lineáris PK (bifunkciós monomerek)
- Térhálós PK (legalább az egyik monomer kettőnél több funkciójú)

Egyensúlyi állapot alapján:



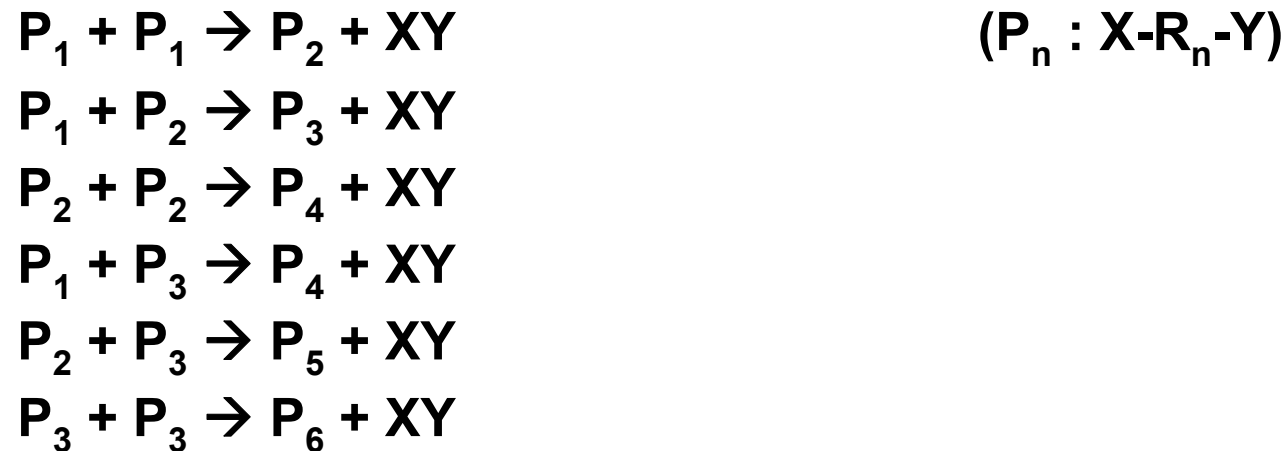
K kicsi: függ a melléktermék eltávolításától

K nagy: nem érzékeny a melléktermék eltávolítására

K nagyon nagy: PK nem egyensúlyi folyamat

POLIKONDENZÁCIÓ (PK)

PK szakaszai. Lépcsős mechanizmus:



Minden növekedési lépésben stabil és izolálható molekula képződik

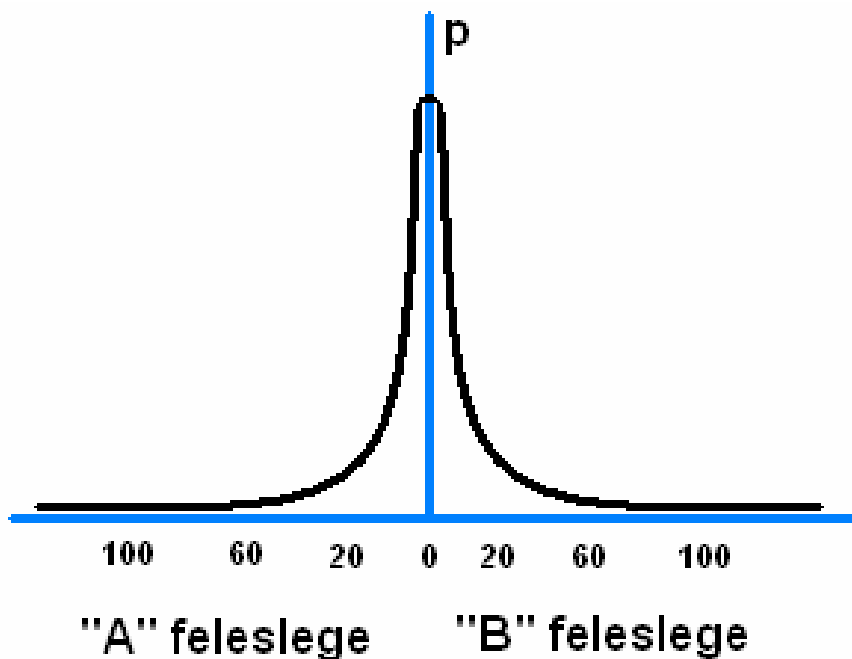
POLIKONDENZÁCIÓ (PK)

PK befejezése:

- A láncnövekedés megszűnése révén (újraindítható!) pl.: géleffektus, valamelyik komponens feleslegben van, kis K
- Polimerlánc lezárásával (reverzibilis)
- A PK során számos melléreakció felléphet (gyűrűképződés, lánc-tördelődés, térhálósodás, stb.)

POLIKONDENZÁCIÓ (PK)

A komponensek arányának hatása a polimerizációfokra:



Rendkívül fontos az ekvimolaritás,
 $q=1$

q	P (max. polimerizációfok)
1/1	∞
1/1.01	201
1/1.05	41

POLIKONDENZÁCIÓ (PK)

PK kivitelezési módjai:

1. Ömledékben:

A polimer olvadáspontja felett, inert atmoszférában.

Iparilag a legfontosabb módszer (pl.: nylon 6.6, terilén, stb.)

2. Oldószerben:

(heterogén és homogén PK)

A melléktermék könnyebben eltávolítható, nagyobb P érhető el.

3. Fázishatár felületen:

Az egyik monomer vízben, a másik vízzel nem elegyedő folyadékban oldódik. Hártya, vagy szál húzható.

4. Emulzióban

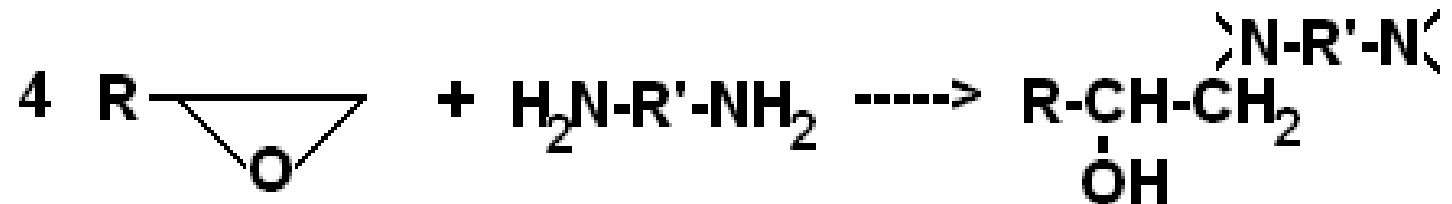
5. Szilárd fázisban

POLIADDÍCIÓ

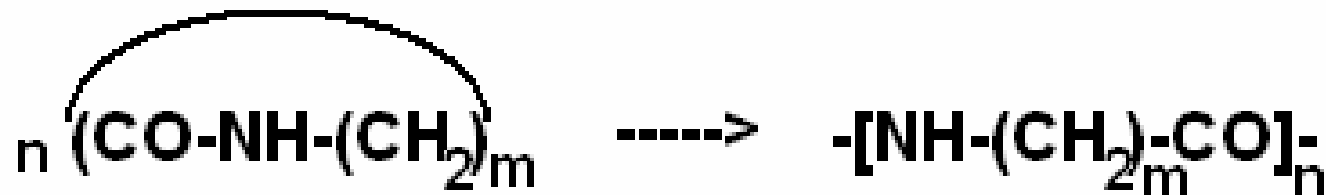
- Melléktermék nélküli reakció.
- Lépcsős mechanizmus.
- A polimerizáció során a konverzióval a polimerizációfok nő.

POLIADDÍCIÓ

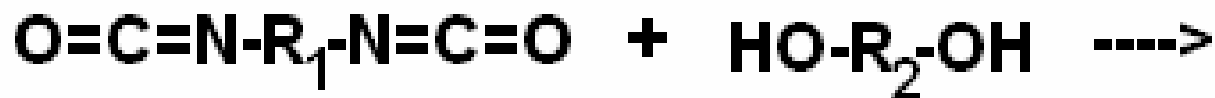
1. Addíció gyűrűs vegyületekre (pl.: epoxigyanta térhálósítása di- és poliaminokkal)



2. Gyűrűs vegyületek poliaddíciója (pl.: laktámok)



3. Addíció telítetlen kötésre (pl.: poliuretánok előállítása)



POLIADDÍCIÓ

polimeri- záció típusa	MW kontroll	élő polimer	szűk MW	végcso- port kontroll	blokk ko- polimer	mono- merek
gyökös	gyenge	-	-	gyenge	nehézkés	vinilek, diének,
ionos	jó	+	+	nagyon jó	könnyű	sokféle
polikon- denzáció	korlátozott	+	-	jó	könnyű	bifunkciós
koordi- nációs	gyenge	-	-	gyenge	nehézkés	α -olefinek
GTP csoport- átviteli	kitűnő	+	+	kitűnő	könnyű	akrilok