

Kis hőmérsékletű polimerizáció

c. gyakorlat leírása

Összeállította:

Erdődi Gábor
doktorandusz

Dr. Iván Béla
egyetemi magántanár

Tartalomjegyzék

I. Kis hőmérsékletű technológiák.....	1
II. A karbokationos polimerizáció általános jellemzése.....	3
III. A kváziélő karbokationos polimerizáció.....	7
IV. A gyakorlat leírása.....	12

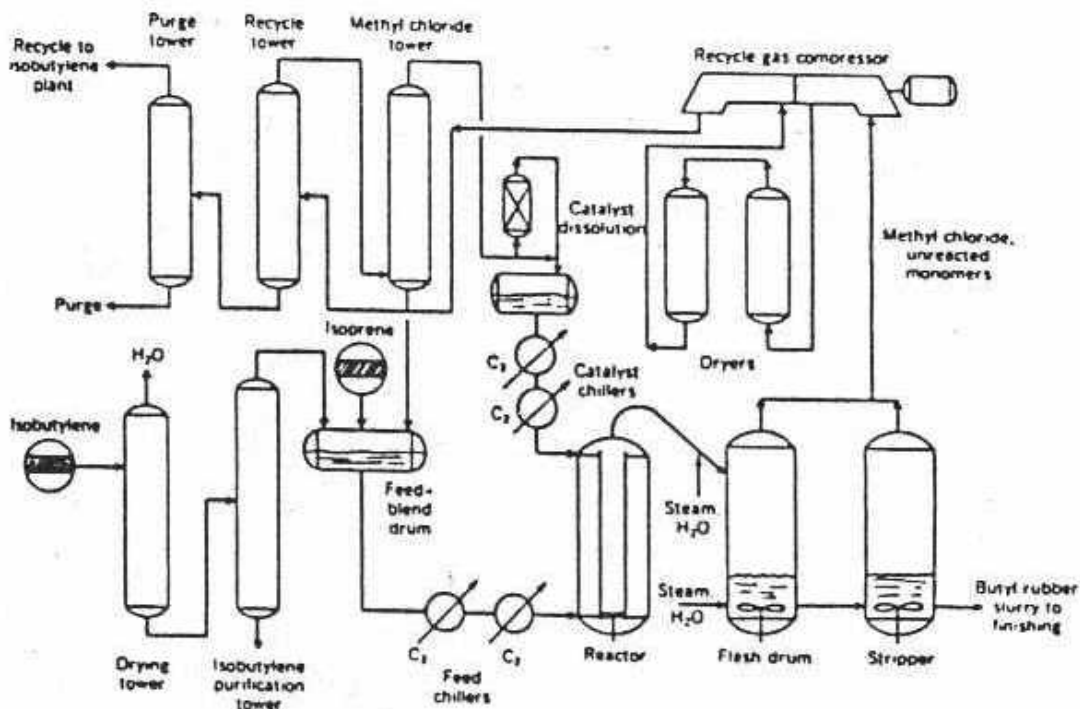
I. Kis hőmérsékletű technológiák

A szerves kémiai technológia fejlődése — a változatosabb és bonyolultabb szerkezetű molekulák szintézisének megvalósításán túl — mellékreakciók nélküli szelektív folyamatok felfedezéséhez is vezetett. Apró módosítások a különböző célokat szolgáló reagenseken képesek növelni egy reakció kitermelését, ennek ára azonban rendszerint a reagens körülményes előállítására. Létezik viszont egy egyszerű módszer, melynek segítségével szintén javítható a szelektivitás: ez a hőmérséklet változtatása. Mint az alábbi egyenletben látható, a szelektivitás (K), vagyis a főreakció (k_1) és a mellékreakció (k_2) Arrhenius-egyenletének hányadosa, hőmérsékletfüggő:

$$K = k_1 / k_2 = \frac{A_1 \exp(\Delta E_1 / RT)}{A_2 \exp(\Delta E_2 / RT)} = \frac{A_1}{A_2} \exp[(\Delta E_1 - \Delta E_2) / RT]$$

Példaként említhetők a Friedel—Crafts-alkilezések, egyes fémorganikus reakciók, az élő anionos polimerizáció és nem utolsósorban a karbokationos polimerizáció.

A butilkaucsukot ez utóbbi módszer szerint gyártják izobutilén és 2-3% izoprén kopolimerizációjával. A monomereket mintegy 20%(V/V)-ban oldják metil-klorid oldószerben, a katalizátor (koiniciátor) AlCl_3 , a hőmérséklet pedig $-100\text{ }^\circ\text{C}$. A polimerizáció rendkívül gyors és exoterm, ennek megfelelően sok hő szabadul fel, melyet intenzív hűtéssel vezetnek el. A rendszerint 14 000 L térfogatú, rozsdamentes acélból készült reaktorokat külső hűtőköpennyel és belső hűtőspirálokkal látják el. Az előhűtött monomereket és a szintén előhűtött koiniciátor (AlCl_3) metil-kloridos oldatát a kevertetett reaktor alján adagolják be. Az itt megtalálható spirálokban a hűtőközeg etilén, amely a belső hőmérséklet ingadozásaira nyomásváltozással válaszol, és ez lehetővé teszi a reakció sebességének nyomon követését, a pontos AlCl_3 - és monomeráramok beállítását. A képződött kopolimer a reakcióelegy tetején sűrű iszap formájában jelenik meg, amelyet a kicsapótartályba vezetnek. Itt a $65\text{ }^\circ\text{C}$ -os vízben a metil-klorid és az át nem alakult monomerek elpárolognak — ezeket visszanyerik —, a polimer pedig fehér habként úszik a víz felszínén. A terméket szűrik, szárítják és csomagolják.

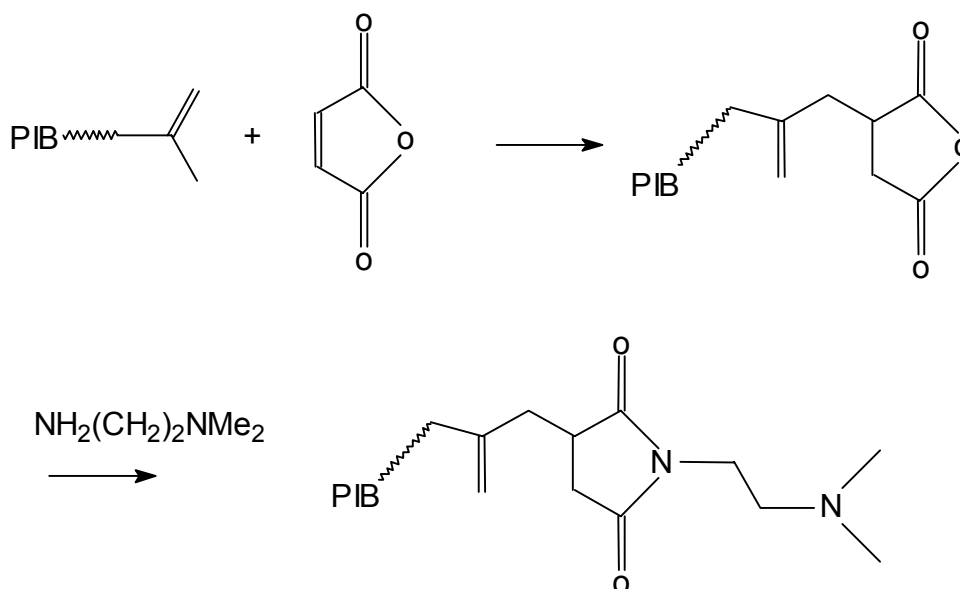


1. ábra : Egy butilkaucsuk üzem vázlatos felépítése

Izobutilént csak kationosan, kis hőmérsékleten lehet polimerizálni, az így készült termékek azonban kitűnő tulajdonságokkal rendelkeznek. Időjárásállóak, legtöbbször újrahasznosíthatók, átlátszóak, viszonylag hőstabilak, égetésük során nem keletkeznek mérgező anyagok. A butilkaucsuk vulkanizálásával nyert butilgumi a poliizobutilén láncok jó illeszkedésének köszönhetően nem engedi át a levegőt alkotó gázokat. Ezért a tömlő nélküli gumiabroncsok gázzáró bevonataként használják szerte a világon. A polimerizáció kiindulási anyaga, az izobutilén igen nagy mennyiségben áll rendelkezésre. A belőle előállított *terc*-butil-metil-éter ugyanis az ólommentes benzín egyik legfontosabb adaléka. Hazánkban az Izobutilén Kft. (Tiszaújváros) állít elő nagy tisztaságú izobutilént. (Az izobutilén előállításáról és felhasználásáról l. a következő cikket: Szatmári Ede, Magyar Kémikusok Lapja, 1995/5.)

A kis átlagos molekulatömegű poliizobutilént megfelelő módosításokkal olajadalékként is alkalmazzák. Az izobutenil végcsoporttal rendelkező polimert mintegy 150—200 °C-on maleinsavanhidriddel, majd aminokkal reagáltatva (l. alábbi egyenletet) egy amfifil lánc keletkezik, amely stabil micellákat képez az olajban. A micellák belsejébe egyéb poláris olajadalékok (pl. antioxidánsok) vannak bezárva, amelyek szabályozottan képesek kijutni az apoláris fázisba, hogy funkciójukat betöltsék. Bizonyos típusaik — pl. a tiofén-telekelikus poliizobutilén — önmagukban is

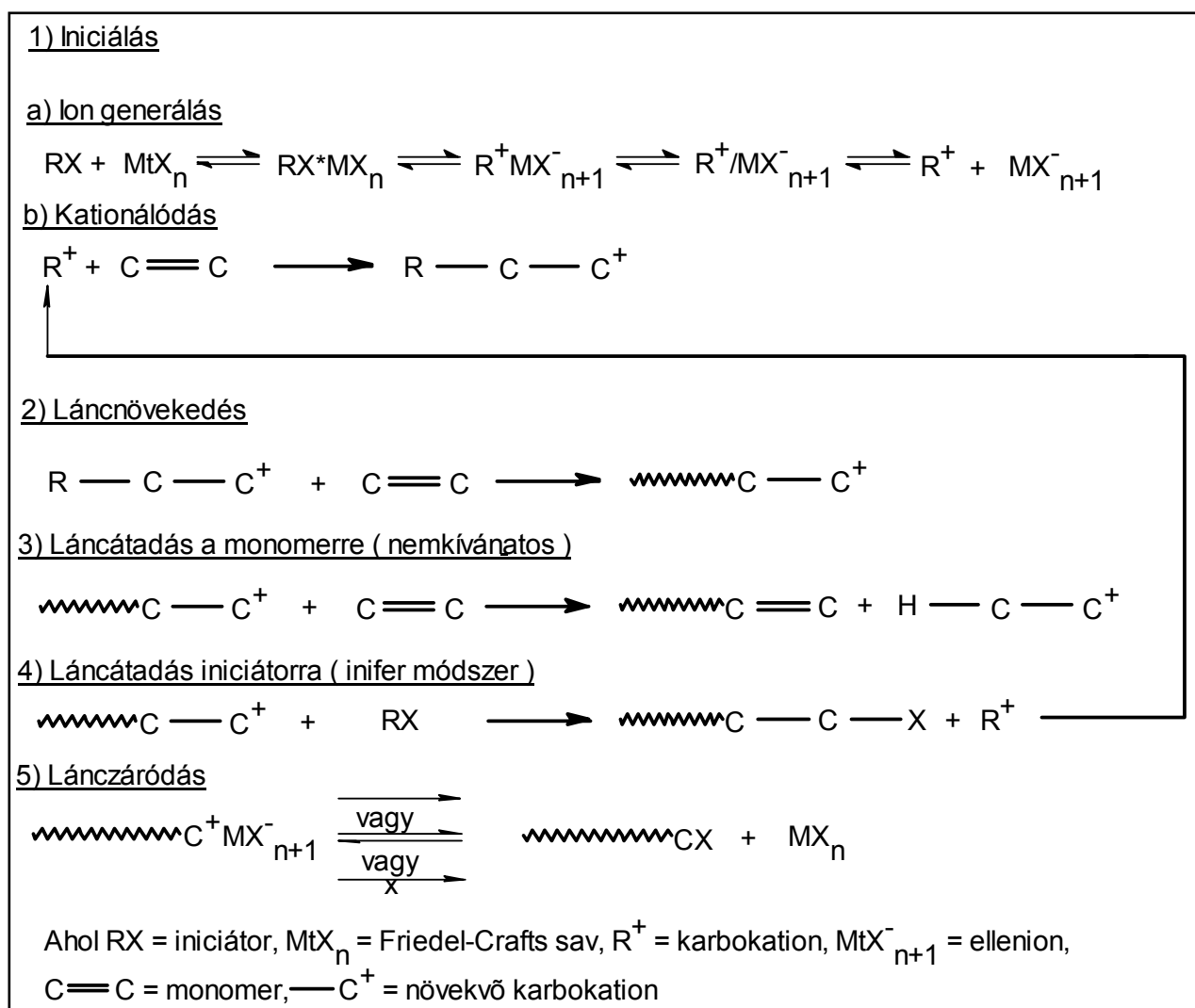
alkalmasak betölteni az antioxidáns szerepét. A furán-telekelikus változatok erre csak előoxidáció után képesek. Az ilyen, ún. diszpergálószer jelenlétében a fizikai szennyeződések kiülepedése is csökkent mértékű a szerkezeti anyagok falán. A poliizobutilén alapú diszpergálószer előnyei közé tartozik a nagy hőmérséklettűrés és a kis viszkozitás.



A kis hőmérsékletű reakcióknak megfelelő hűtőközegre is szükségük van. Ez lehet folyékony nitrogén vagy levegő, amellyel azonban laboratóriumban a szabályozás nehézségei miatt körülményesebb dolgozni, illetve szárazjég (szilárd CO₂) különböző oldószerekben (MeOH, i-PrOH, EtOH, aceton). Ezek csak -78 °C-ig használhatók.

II. A karbokationos polimerizációs módszerek általános jellemzése

A 2. ábrán azoknak az elemi lépéseknek az összefoglalása látható, amelyek révén karbokationos mechanizmussal megfelelő kezdő- és végcsoportokkal ellátott lineáris makromolekulát kapunk. Kis módosításokkal az itt látható reakciómechanizmus érvényes minden karbokationos polimerizációra, beleértve a különböző fizikai eljárásokkal (besugárzás és elektroiniciálás) beindított polimerizációs rendszereket is. A legtöbb karbokationos polimerizáció exoterm folyamat, így a polimerizáció folyamatát több vagy kevesebb hő felszabadulása kíséri. Ezért a hatékony hűtés kulcsfontosságú a kontrollált, szelektív kationos polimerizációs eljárások megvalósításához.



2. ábra: Karbokationos polimerizáció elemi lépéseinek összefoglalása.

Az alábbiakban röviden áttekintjük a karbokationos polimerizáció elemi lépéseit.

1) *Az iniciáló lépés.* A polimerizáció az iniciálással kezdődik, amely két, egymástól kinetikailag és termodinamikailag egyaránt különböző lépésből tevődik össze: iongenerálásból és kationálódásból. A két részfolyamat közül az iongenerálás a bonyolultabb. Az iongenerálás történhet savi disszociációval ($HX \rightarrow H^+ + X^-$), vagy, ami a kontrollált ionizáció szempontjából fontosabb, szerves halogenidek, észterek, éterek és hidroxidok ($X = \text{halogén, OCOR, OR, OH}$) Lewis-savas (Friedel—Crafts-savas) katalízisével. Az, hogy az RX iniciátor mennyire válik szét szabad szolvatált ionpárokká, oldószerfüggő. Míg régen olyan oldószereket kerestek, amelyekben az iniciátor erősen ionizált formában volt jelen, manapság — főleg a kvázielő karbokationos polimerizáció felismerése után — olyan oldószerek kutatására terelődött a hangsúly, amelyekben az iniciátorok kevésbé ionizált formában vannak jelen. Leggyakrabban poláris oldószerként CH_2Cl_2 -t vagy CH_3Cl -t használnak, illetve ha a monomer maga poláris, akkor a monomert is használják oldószerként („önoldószer”, pl. alkil-vinil-éterek).

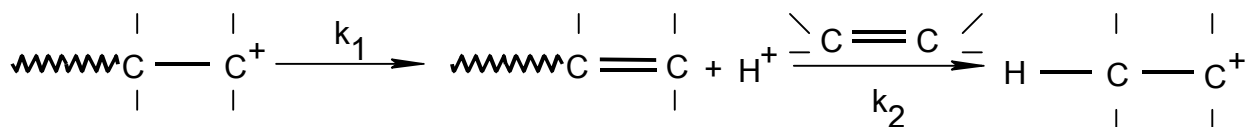
A kationálódás során képződik az aktív szpeciesz, amely kulcsfontosságú a polimerizáció következő lépésében: a láncnövekedésben. A kationálódást elindító R^+ lehet proton, karbokation, halóniumion vagy más kation is.

A kontrollált iniciálás szempontjából döntő fontosságú a megfelelő RX megválasztása.

2) *A láncnövekedés.* A láncnövekedést első közelítésben felfoghatjuk úgy, mint egy sokszor ismétlődő olefinalkilezési folyamatot, azaz láncreakciót. Jól definiált, szűk molekulatömeg-eloszlású polimer előállításához szükséges, hogy a láncnövekedés kontrollált módon menjen végbe. Ezen azt értjük, hogy a láncnövekedés során ne lépjen fel sem irreverzibilis láncátadás, sem lánczáródás mindaddig, amíg monomer van jelen, vagy addig, amíg a kívánt molekulatömeg elérése után a reakciót megszakítjuk inifer vagy kvencseléses módszerrel.

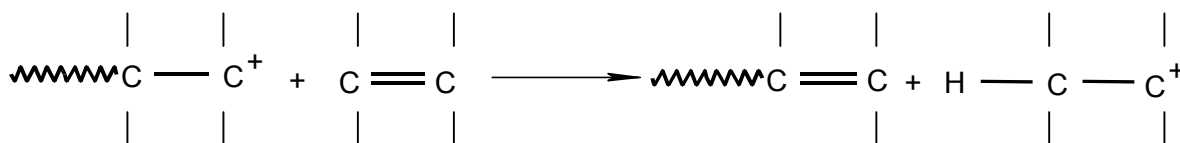
3) *Láncátadás monomerre.* A szabályozott karbokationos polimerizáció szempontjából a legnagyobb problémát a monomerre történő láncátadás jelenti. A láncátadás két módon mehet végbe.

a) Monomolekuláris elsőrendű folyamatként:



ahol $k_1 < k_2$;

b) Bimolekuláris másodrendű folyamatként:



A monomerre történő láncátadást elsősorban a következő négy fő módszerrel küszöbölik ki:

- olyan rendszerekkel dolgoznak, amelyeknél $R_t > R_{tr,M}$, azaz a lánczáródás sebességi állandója nagyobb, mint a monomerre történő láncátadás sebességi állandója;
- protoncsapdák alkalmazásával;
- inifer technika alkalmazásával;
- kvázielő polimerizációs rendszerek alkalmazásával.

A monomerre történő láncátadás a kationálódás és a láncnövekedés során képződő karbokation kinetikai és termodinamikai labilitására vezethető vissza. A polimerizációs folyamat során intermedierként fellépő reaktív, instabil karbokationok ugyanis úgy stabilizálódnak, hogy protont veszítenek. A monomeraddíció (láncnövekedés) és a protonvesztés (azaz monomerre történő láncátadás) közötti versengést csak egy bizonyos fokig lehet befolyásolni a fenti módszerekkel, így a képződött polimer molekulatömegét általában a monomerre történő láncátadás mértéke szabja meg.

4) *Láncátadás iniciátorra.* Ha a láncátadás nem a monomerre, hanem egy, a reakcióelegyhez szándékosan hozzáadott, ún. láncátadó szerre történik, akkor — ellentétben a monomerre történő láncátadással — a makromolekulák előállításának szabályozására egy használható módszert kapunk. A láncátadó szer lehet az iniciátor is. Összehasonlítva ebben az esetben a láncátadó szerre történő láncátadás folyamatát az iniciálás folyamatával látható, hogy a két folyamatban ugyanaz az RX vegyület szerepel.

Ezt a módszert, amelyben egy anyag iniciátorként és egyben láncátadó szerként működik, az angol “initiator + transfer reagent” kifejezés alapján *inifer* módszernek nevezzük. Ha $R_{tr,I} \gg R_{tr,M}$ (azaz a monomerre történő láncátadás sebessége sokkal kisebb, mint az iniciátorra történő láncátadás sebessége), akkor a monomerre történő láncátadás nem tud végbemenni, és így értékes funkciós csoportokkal rendelkező ún. telekelikus polimereket nyerhetünk.

A 2. ábrán látható hosszú nyíl az ún. inifer hurok, és ez mutatja az inifer technika ciklikus voltát. A molekulatömeg kontrollja a monomer és az inifer relatív arányának helyes megválasztásán alapul, ugyanis:

$$P_n = [M]/[I],$$

ahol P_n = számátlag polimerizációfok.

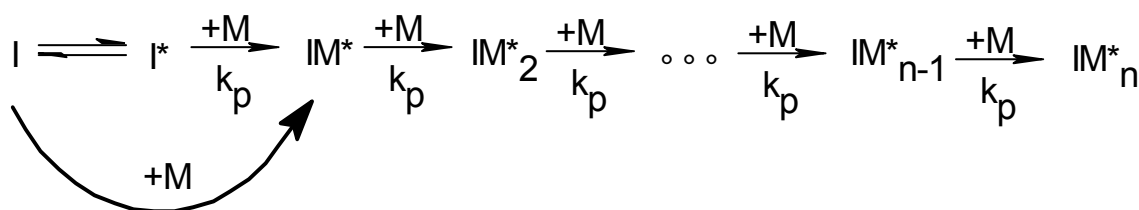
5) *A lánczáródás.* A lánczáródás a láncnövekedési lépésben képződött növekvő aktív szpeciesz irreverzibilis letörése. A lánczáródási lépés tulajdonképpen az iongenerálás fordítottja, amely során a növekvő aktív szpeciesz egyesül az ellenionnal, és így képződik egy semleges szpeciesz. A folyamatot l. a 2. ábra „Lánczáródás” címszava alatt.

Abban az esetben, amikor láncátadás nem történik és a lánczáródás reverzibilis, kvázielő karbokationos polimerizáció játszódik le. Manapság ezeket a folyamatokat jól definiált szerkezettel rendelkező polimerek előállítására használják. (Az ilyen eljárásokra a szakirodalom a „molecular engineering of polymers” vagy rövidebben „macromolecular engineering” kifejezést használja.)

III. A kváziélő karbokationos polimerizáció

Az élő polimerizáció esetében kinetikailag jelentős láncletörés nem játszódik le. Ezen belül két fogalmat kell definiálnunk.

1) *Ideális élő polimerizáció.* Erre a típusra a láncátadásos és a lánczáródási lépések teljes hiánya jellemző. Ezt a polimerizációs folyamatot mutatja a 2. ábra.



3. ábra: Az ideális élő polimerizáció modellje.

Ha az iniciálás sebessége nagyobb, mint a láncnövekedésé, akkor a növekedő láncok koncentrációja ($[P^*]$) egyenlő az iniciátor koncentrációjával ($[I]_0$). A polimerizáció sebessége ezért az alábbi egyenlettel adható meg:

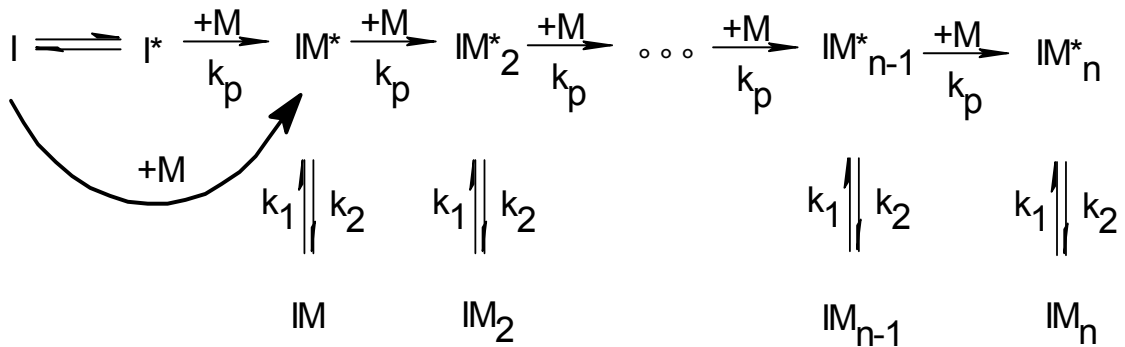
$$R_p = k_p [I]_0 [M] , \quad (1)$$

ahol $[M]$ a monomer koncentrációja, k_p pedig a láncnövekedés sebességi állandója. Nagyon kevés polimerizációs rendszer sorolható azonban az ideális élő polimerizációs folyamatok közé. Ilyen például a sztírol anionos polimerizációja poláris oldószerben. Hosszabb kinetikai levezetéssel megmutatható, hogy ilyen esetben a képződött makromolekulák polimerizációfok ill. molekulatömeg szerinti eloszlása Poisson-eloszlással írható le. A molekulatömeg-eloszlás szélességét jellemző polidiszperzitás (D) értéke (a tömeg szerinti és szám szerinti molekulatömeg-átlagok hányadosa) pedig a következő egyenlettel adható meg:

$$D = M_w / M_n = 1 + 1 / P_n , \quad (2)$$

ahol P_n a szám szerinti átlagos polimerizációfok. Az ideális élő polimerizáció biztosítja a legszűkebb eloszlást (láncátadás vagy lánczáródás lejátszódásakor $D \geq 2$ a legtöbb esetben).

2) *Kváziélő karbokationos polimerizáció.* A kváziélő polimerizációra a lánczáródási és/vagy láncátadásos lépések gyors reverzibilitása jellemző. (3. ábra)



4. ábra: A kváziélő polimerizáció modellje.

Ebben az esetben a polimerizáció sebessége megadható az

$$R_p = k_p [P^*] [M] \quad (3)$$

egyenlettel, ahol $[P^*]$ és $[M]$ az aktív (növekvő) láncok ill. a monomer koncentrációja. Az aktív láncok aktuális koncentrációja rendszerint ismeretlen és kicsi. Figyelembe véve a

$$K = k_1 / k_2 = [IM_i] / [IM_i^*] = \frac{I_0 - [\sum IM_i^*]}{[\sum IM_i^*]} \quad ([\sum IM_i^*] = [P^*]) \quad (4)$$

egyensúlyt, a (3)-as egyenlet a következő formában írható fel:

$$R_p = k_p \frac{[I_0]}{K + 1} [M] \quad (5)$$

A $k_p / (K + 1)$ tagot, amely csak állandókat tartalmaz, virtuális sebességi állandónak hívjuk:

$$k_p^A = k_p / (K + 1) \quad (6)$$

Ezt behelyettesítve a (4)-es egyenletbe az ideális élő polimerizáció sebességi egyenletével formailag azonos kifejezést kapunk:

$$R_p = k_p^A [I]_0 [M] \quad (7)$$

A kváziélő polimerizáció ideális élő polimerizációhoz hasonlító kinetikája egyben azt is jelenti, hogy így is előállíthatók szűk molekulatömeg-eloszlással rendelkező polimerek.

A polimerizáció sebessége megegyezik a monomer fogyásának sebességével:

$$R_p = -d[M] / dt = k_p^A [I_o][M]. \quad (8)$$

Ezt a differenciálegyenletet megoldva a következő kifejezéshez jutunk:

$$\ln ([M_o]/[M]) = k_p^A [I_o] t, \quad (9)$$

ahol $[M_o]$ a kezdeti monomerkoncentráció és t a reakcióidő. Ha a monomerkonverziót (C) a következő módon adjuk meg:

$$C = \frac{[M_o] - [M]}{[M_o]}, \quad (10)$$

a (9)-es egyenlet a következőképpen is felírható:

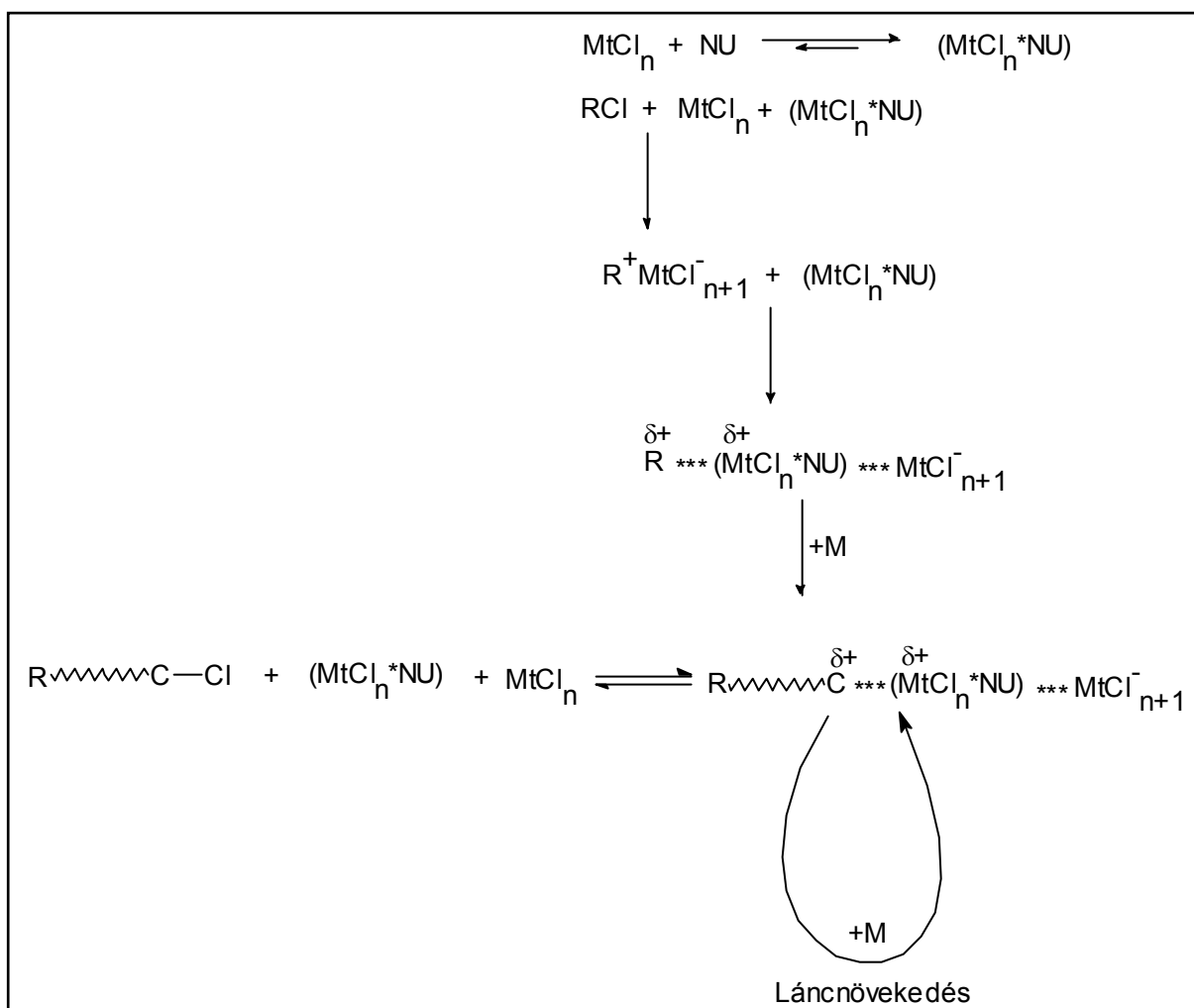
$$-\ln (1 - C) = k_p^A [I_o] t. \quad (11)$$

Ez azt jelenti, hogy a polimerizációs folyamatra jellemző virtuális sebességi állandó az $[I_o]$ és a konverzió időbeli lefutásának ismeretében meghatározható.

Az anionos élő polimerizációt már 1956 óta ismerjük, és azóta széleskörűen alkalmazott módszerré vált. Az élő kationos polimerizációs eljárások tovább vártak magukra, ugyanis a karbokationok túlzott reaktivitása következtében az aktív láncvégek lánczáródás vagy láncátadás révén könnyen átalakulnak, elveszítve növekedési képességüket. Az első kváziélő karbokationos polimerizációt 1984-ben japán kutatók valósították meg, izobutil-vinil-éter monomert, apoláris oldószert és HI/I₂ iniciátorrendszert alkalmazva. Az izobutilén (továbbiakban: IB) karbokationos polimerizációját pedig 1986-ban közölték amerikai szerzők, felfedezve, hogy az IB polimerizálható *terc*-alkil- és *terc*-aril-észter illetve -éter iniciátorok és BCl₃ illetve TiCl₄ Lewis-sav koiniciátorok segítségével. Később úgy találták, hogy szűk molekulatömeg-eloszlású polimereket nyerhetnek, ha *terc*-alkil- és *terc*-aril-klorid, -éter és -alkohol/Lewis-sav tartalmú polimerizációs rendszerekhez különböző nukleofil jellegű anyagokat (továbbiakban: NU) adnak, mint például dimetil-szulfoxid (DMSO), *N,N*-dimetilacetamid (DMA), etil-acetát stb. Megfelelő nukleofil adalékok jelenlétében a nemkívánatos mellékreakciók (protikus szennyezők által okozott iniciálás, aromás iniciátorok intramolekuláris alkileződése és láncátadás) nem lépnek fel.

A nukleofil szerepe elsősorban az aktív centrum ionosságának csökkentése. A polimerizációt nem gátolja meg, de jelenlétében nincs, vagy elhanyagolható mértékű a láncátadás monomerre, mert csökken a β -hidrogének savassága. A nukleofil adalékokat többféle módon juttathatjuk a rendszerbe. Amennyiben egyszerűen hozzákeverjük, hogy a jelen lévő Lewis-savval komplexet alkosson, *külső nukleofil adalékos módszerről* beszélünk. Ha a nukleofil anyag része a Lewis-savnak, vagy egy reakcióban hozzákapcsolódik az iniciátorhoz, akkor a polimerizációt *belső nukleofil adalékos rendszernek* nevezzük. Az irodalomban számtalan példát találhatunk mindkét megoldásra és ezek kombinációjára is.

A gyakorlat során az előbbi módszert fogjuk alkalmazni, amely során a következő reakciók játszódnak le:



5. ábra: Kváziélő polimerizáció külső nukleofil adalék jelenlétében.

Az első lépés kulcsfontosságú, ekkor keletkezik az $(\text{MtCl}_n \cdot \text{NU})$ komplex a Lewis-sav koiniciátorból (MtCl_n) és a nukleofil adalékból. Az egyensúly erősen el van tolva a jobb oldalra, ugyanis a reakcióban egy erős Lewis-sav reagál egy erős Lewis-bázissal. A következő lépés az iongenerálás és az újonnan képződött karbokation kölcsönhatása az $(\text{MtCl}_n \cdot \text{NU})$ komplexszel. Ez a kölcsönhatás eredményezi a $\text{R}^{\delta+} \text{***}^{\delta+} (\text{MtCl}_n \cdot \text{NU}) \text{***} \text{MtCl}_{n+1}^-$ szpeciest, és ez az első olyan karbokation, amelynek az ionosságát az $(\text{MtCl}_n \cdot \text{NU})$ komplex szabja meg. A “***” az elektrofil és nukleofil szpeciesz közötti nonspecifikus kölcsönhatásra utal. Az olyan rendszerekben, ahol hiányzik az $(\text{MtCl}_n \cdot \text{NU})$ komplex, a növekvő aktív centrum fokozott reaktivitása miatt a polimerizáció során nemkívánatos láncátadásos folyamatok történnek. Az MtCl_{n+1}^- ellenion nukleofilitása önmagában nem elég ahhoz, hogy megfelelően lecsökkentse az aktív szpeciesz ionosságát, ehhez az $(\text{MtCl}_n \cdot \text{NU})$ komplex nukleofilitása kell. Az $(\text{MtCl}_n \cdot \text{NU})$ komplex egy másik előnyös tulajdonsága az, hogy éppen megfelelő a nukleofilitása, azaz nem túl erős nukleofil, és így nem kvencseli (nem dezaktiválja) a növekvő polimer láncot.

Az $\text{R}^{\delta+} \text{***}^{\delta+} (\text{MtCl}_n \cdot \text{NU}) \text{***} \text{MtCl}_{n+1}^-$ szpeciesz képződését a kationálódás és a láncnövekedés követi. Az ilyen külső NU-rendszerek esetében láncátadás nem történik, mert az aktív szpecieszek hiperkonjugációs képessége csökkent mértékű. Az irreverzibilis lánczáródás szintén hiányzik, ami az aktív és az inaktív (Cl-végű) szpeciesz közötti gyors, kvázielő egyensúlynak köszönhető. Ez az egyensúly szabja meg a növekvő láncvégek koncentrációját. Az ábrán látható hurok az $(\text{MtCl}_n \cdot \text{NU})$ komplex által stabilizált karbéniumion és a monomer reakciójával történő láncnövekedést szimbolizálja.

IV. A gyakorlat leírása

Rövid összefoglalás

A gyakorlat során kváziélő karbokationos polimerizációval poliizobutilént kell előállítani $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on. A reakció közben meghatározott időpontokban mintákat veszünk a reakcióelegyből, és azokat külön-külön feldolgozzuk. A kinyert polimerminták tömegéből kiindulva a folyamat lefutását jellemző kinetikai számításokat végzünk.

Oldószerek előkészítése

A polimerizációt 40 : 60 (V/V%) CH_2Cl_2 – hexán oldószerkeletben végezzük. A kereskedelemben kapható hexánban található olefinek az aktív centrumokat irreverzibilisen terminálják, ezért ezeket el kell távolítani. A hexánt a polimerizációt megelőzően két héten keresztül cc. H_2SO_4 -on tartjuk, bázisos Al_2O_3 -dal töltött oszlopon átengedjük, és CaH_2 -ről inert atmoszférában ledesztilláljuk. (A CaH_2 oldószerek vízmentesítésére, tisztítására alkalmazott vegyület, amely kevésbé veszélyes, mint az ugyanilyen célokra használatos LiAlH_4 .) A CH_2Cl_2 -ből a bomlásakor keletkező HCl -ot és a benne oldott vizet távolítjuk el szintén CaH_2 -ről történő desztillációval. A tisztított oldószereket a hallgatók készen kapják.

A gyakorlat során elvégzendő feladatok

Polimerizáció és mintavétel

Egy 250 cm^3 -es kétnyakú lombikot mágneses keverő felett rögzítünk, a gázelosztóra csatlakoztatjuk, átöblítjük N_2 -nel, és az egyik csiszolatra szeptumot húzunk. Ezután a gázelosztóban folyamatosan kis sebességgel nitrogént kell áramoltatni. A szeptummal ellátott oldószeres üvegekből N_2 -visszavezetés mellett 90 cm^3 hexánt és 60 cm^3 CH_2Cl_2 -t mérünk a lombikba, majd Hamilton-fecskendővel először $40\text{ }\mu\text{L}$ ($0,0371\text{ g}$, $0,42\text{ mmol}$) DMA-ot (*N,N*-dimetilacetamid), azt követően $75\text{ }\mu\text{L}$ ($0,062\text{ g}$, $0,42\text{ mmol}$) TMPCl -t (*2,4,4*-trimetilpentilklorid) adunk az elegyhez. A lombikot szárazjeges *i*-PrOH-os fürdőbe helyezzük, és lehűtjük $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra.

Ezután kb. 20 cm^3 izobutilént cseppfolyósítunk az erre a célra előkészített eszközben $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on, majd $0,75\text{ cm}^3$ TiCl_4 -ot fecskendezünk a lombikba a TiCl_4 -DMA komplex kialakítása végett. A TiCl_4 -os fecskendőt azonnal átöblítjük metanollal, és

metanollal töltve félretesszük. A polimerizációt 11 cm^3 (8,4 g) $-78\text{ }^\circ\text{C}$ -os izobutilén befecskendezésével indítjuk be, majd ezután 30 percen keresztül ötpercenként $-78\text{ }^\circ\text{C}$ -ra hűtött hexánnal átöblített műanyag fecskendővel 10 cm^3 mintát veszünk a csapadékos reakcióelegyből. A fecskendőket minden mintavétel után ötször átöblítjük néhány cm^3 hexánnal. A reakció indításától számított 45. percben 15 cm^3 metanollal kvencseljük a lombikban zajló polimerizációt. A mintákat a második mintavétel kivételével a következők szerint dolgozzuk fel.

Minták feldolgozása

Előzőleg lemért 250 cm^3 -es főzőpohárba 150 cm^3 MeOH-t öntünk, és a 10 cm^3 mintát ebbe fecskendezzük bele. A kicsapódott polimer az edény alján és a metanol tetején gyúlik össze. A felszínen lévő polimercseppeket a metanol időnkénti enyhe kevergetésével (üvegbot nélkül!) a főzőpohár oldalára ragasztjuk. Egy óra múltán a metanolt mind a gömblombikból, mind a főzőpohárból a metanolos gyűjtőbe öntjük, és az edényekben maradt polimert $60\text{ }^\circ\text{C}$ -on vákuum-száritószekrényben egy órán át szárítjuk. Ezután az edényeket újra lemérjük. A háromnyakú lombikban lévő 90 cm^3 oldószerkelet a felmelegedés során szétválik. A felső hexános fázis tartalmazza a polimert, amelyet egy választótölcsérben elkülönítünk a diklórmétános fázistól. (Ez utóbbit a halogénes gyűjtőbe öntjük.) A lombikot kevés hexánnal még háromszor kiöblítjük, és az így kapott hexános polimeroldatokat előzőleg lemért 500 cm^3 -es főzőpohárban 300 cm^3 metanolba csepegtetjük. A kicsapódott polimerről a metanolt a gyűjtőbe öntjük, a terméket a mintákkal együtt szárítjuk, majd visszamérjük.

Végcsoport-módosítás

A második (tehát a 10. percben vett) minta egy részén végcsoport-módosítást hajtunk végre. A reakció egy Friedel—Crafts-alkilezés, amelyben az alkilezőszer maga a polimer, a szubsztrát pedig 2-metilfurán. A körülmények a polimerizációval azonosak. A 10 cm^3 mintából 5 cm^3 -t egy 100 cm^3 -es, előzőleg lemért gömblombikban lévő 80 cm^3 MeOH-ra öntünk. A polimer leülepedése után a MeOH-t leöntjük róla, $2\text{--}3\text{ cm}^3$ hexánban feloldjuk, majd 80 cm^3 MeOH-t öntünk rá. A polimer átcsapását ezután még kétszer megismételjük. A másik 5 cm^3 mintát egy előzőleg lemért, N_2 -nel átöblített, szeptummal lezárt, $-78\text{ }^\circ\text{C}$ -ra hűtött és keverőbabával ellátott 100 cm^3 -es gömblombikba fecskendezzük, amelybe ezután $41\text{ }\mu\text{L}$ (37 mg, 0,46 mmol) 2-metilfuránt mérünk be. A kvantitatív végcsoport-módosítás 5 percet vesz igénybe. Ezután a reakcióelegyre

80 cm³ metanolt öntünk. A polimer leülepedése után a metanolt leöntjük, és a terméket az előzőek szerint háromszor átcsapjuk metanolba. Az átcsapásokkal végzett tisztítás után a polimereket egy órára 60 °C-os szárítószekrénybe tesszük, majd tömegüket lemérjük.

UV-spektrum felvétele

Ezt követően UV-spektrofotometriás méréssel meggyőződünk a furánváz jelenlétéről a végcsoport-módosított polimerben. A polimer hexános oldatát egy Al₂O₃-dal töltött oszlopon átengedjük. Ez a hexánban oldható UV-aktív titánkomplexek eltávolítását célozza, amelyek zavarják a mérést. A 10. percben vett két mintából tömény oldatot készítünk (1-2 cm³), és azokat szűrőfrittre felöntött 1 cm magas, 2 cm³ hexánnal megnedvesített Al₂O₃-oszlopra töltjük úgy, hogy a poliizobutilénoldatok egy 50 cm³-es mérőlombikba csepegjenek. 20-30 cm³ hexán átengedése után a lombikokat jelre töltjük, és 2 cm³-t 10 cm³-es mérőlombikokba pipettázunk. A jelig töltött mérőlombikok tartalmának felvesszük az UV-spektrumát. A referencia mindkét esetben hexán.

Egyéb tennivalók

A fel nem használt izobutilént nem engedjük a levegőbe, hanem elbontjuk a következőképpen: 100 cm³ DCM-ből, 20 cm³ cc. HCl-ből és egy kevés kiizzított CaCl₂-ből oldatot készítünk, azt -78 °C-ra hűtjük, és a fel nem használt izobutilént az oldatba fecskendezzük, engedjük felmelegedni, és a halogéntartalmú oldószergyűjtőbe öntjük. A kis főzőpoharakban lévő szárított mintákat mosogató hexánban feloldjuk (a hexánt a megfelelő gyűjtőbe öntjük), és az edényeket elmoszuk. Ugyanígy járunk el a háromnyakú lombik tisztításakor is. A polimerekről leöntött MeOH-t minden esetben az arra rendszeresített gyűjtőbe öntjük.

Az előző gyakorlat során az edényekből kimosott polimert a gyakorlat közben (amikor van rá idő) kétszer átcsapjuk metanolba. A polimer hozzávetőleges koncentrációja az oldószerben 5-10% legyen, a kicsapószer térfogata pedig a polimer oldatának legfeljebb ötszöröse.

Kiértékelés, jegyzőkönyv

Írja le a gyakorlat lépéseit és a reakció körülményeit. A mért eredmények táblázatos feltüntetésével mellett két külön ábrán grafikusán ábrázolja a konverziót ill. az $\ln(M_0/M)$ értékeket az idő függvényében. Ez utóbbi pontsorra illesszen egyenest, melynek meredekségéből határozza meg a polimerizáció k_p^A sebességi állandóját. A jegyzőkönyvhöz csatolja a rövid magyarázattal ellátott UV-spektrumokat is.

Kérdések

- 1.) Írja le röviden a butilkaucsuk-gyártás lényegét!
- 2.) Milyen előnyei és hátrányai vannak egy kis hőmérsékleten végzett reakciónak, technológiának?
- 3.) Melyek az ideális élő polimerizáció feltételei, és ezt miért nem elégítheti ki a karbokationos polimerizáció?
- 4.) Mi a kváziélő polimerizáció és milyen előnyei vannak az ilyen módon készített polimereknek?
- 5.) Melyek az élő karbokationos polimerizációra alkalmas iniciátorok?
- 6.) Karbokationos polimerizáció esetében mi a szerepe Lewis-savnak?
- 7.) Milyen típusú nukleofil adalékokat használnak, és ezek milyen reakciókban, kölcsönhatásokban vesznek részt a kváziélő karbokationos polimerizáció során?
- 8.) Ismertesse a gyakorlat során felhasználandó oldószerek előkészítését!
- 9.) Foglalja össze néhány mondatban a gyakorlat lépéseit!
- 10.) Milyen tulajdonságai vannak a poliizobutilénnek?
- 11.) Említsen néhány polimerekre alkalmazható szerkezetvizsgálati módszert!
- 12.) Mi a szerepe a diszpergálószernek az olajadalékokban?
- 13.) Milyen módszereket ismer polimerek tisztítására?
- 14.) Vezesse le az ideális élő polimerizáció kinetikai állandójának meghatározására alkalmazható egyenleteket!
- 15.) Soroljon fel néhány végcsoport-módosítást a poliizobutilénre vonatkozóan!
- 16.) Milyen módon készítik az iparban a nagy tisztaságú poliizobutilént?
- 17.) Mi a polidiszperzitás és milyen információt nyújt? Hogyan határozható meg?
- 18.) Vezesse le a $D = 1 + 1/P_n$ egyenletet az ideális élő polimerizáció szabta feltételek mellett!
- 19.) Ismertesse a lassú iniciálás következményeit, és vázoljon fel annak tanulmányozására alkalmas módszereket!

20.) Milyen más kváziélő polimerizációs rendszereket ismer? (legalább három típus részletes magyarázattal)

(A dőlt betűs kérdések választhatóak; amennyiben a hallgató él a lehetőséggel, hogy ezek közül válaszol egyre, az +2 jegy a beugró osztályzatában és +1 a felelésben, ha el is mondja, amit leírt.)

