

# Kis hőmérsékletű polimerizáció

c. gyakorlat leírása

Összeállította:

Dr. Erdődi Gábor  
*tud. munkatárs*

Dr. Iván Béla  
*egyetemi magántanár*

## Tartalomjegyzék

I. Kis hőmérsékletű technológiák.....	2
II. A karbokationos polimerizáció általános jellemzése .....	5
III. A kváziélő karbokationos polimerizáció.....	9
IV. Gyakorlati munka.....	15

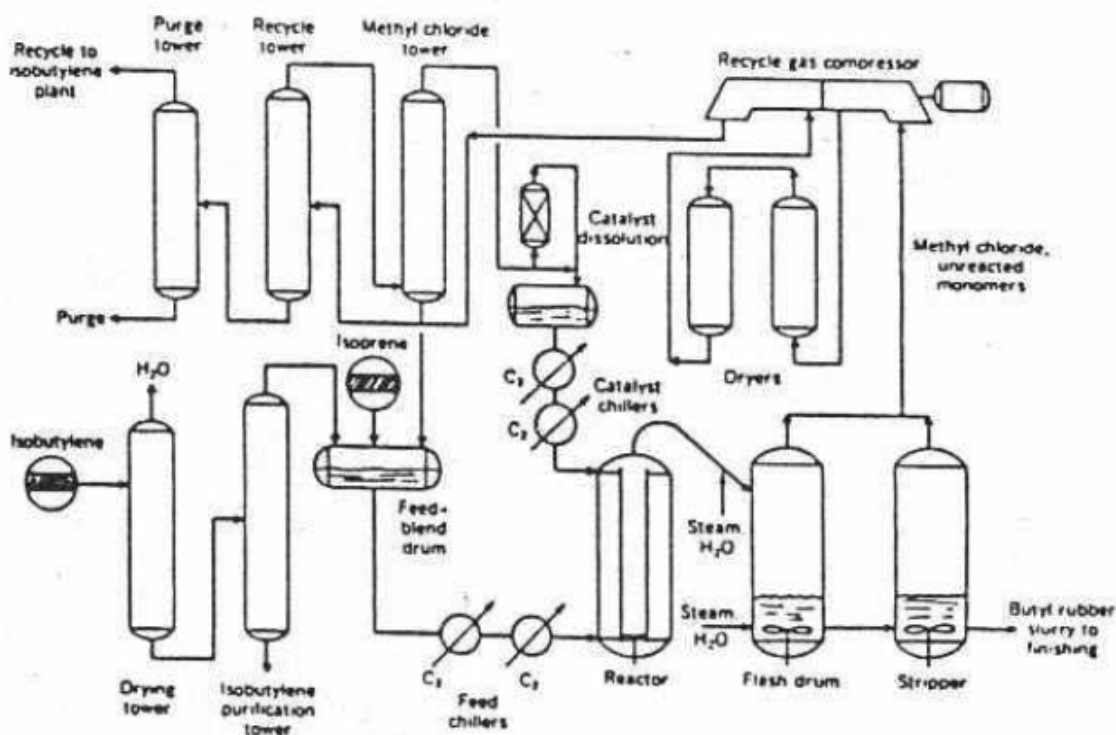
## I. Kis hőmérsékletű technológiák

A szerves kémiai technológia fejlődése – a változatosabb és bonyolultabb szerkezetek megvalósításán túl – mellékreakciók nélküli szelektív folyamatok felfedezéséről is szól. 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 Fridel-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 metilklorid oldószerben, a katalizátor (koiniciátor)  $\text{AlCl}_3$ , a hőmérséklet pedig  $-100\text{ }^\circ\text{C}$ . A polimerizáció rendkívül gyors és exoterm, ennek megfelelően nagy mennyiségű hő szabadul fel, melyet intenzív hűtéssel vezetnek el. A rendszerint 14000 L térfogatú rozsdamentes acél reaktorokat külső hűtőköpennyel és belső hűtőspirálokkal látják el. Az előhűtött monomereket és a szintén előhűtött koiniciátor ( $\text{AlCl}_3$ ) metilkloridos oldatát a kevertetett reaktor alján adagolják be. Az itt megtalálható spirálokban a hűtőközeg etilén, amely a belső hőmérséklet ingadozásaira nyomásváltozással válaszol, és ez alkalmas a reakció sebességének nyomon követésére, a pontos  $\text{AlCl}_3$ - és monomeráramok beállítására. A képződött kopolimer a reakcióelegy tetején sűrű iszap formájában jelenik meg, amelyet a kicsapó tartályba vezetnek. Itt a  $65\text{ }^\circ\text{C}$ -os vízben az át nem alakult monomerek és a metilklorid elpárolognak – ezeket visszanyerik -, a polimer pedig fehér habként úszik a víz felszínén. A terméket szűrik, szárítják és csomagolják.

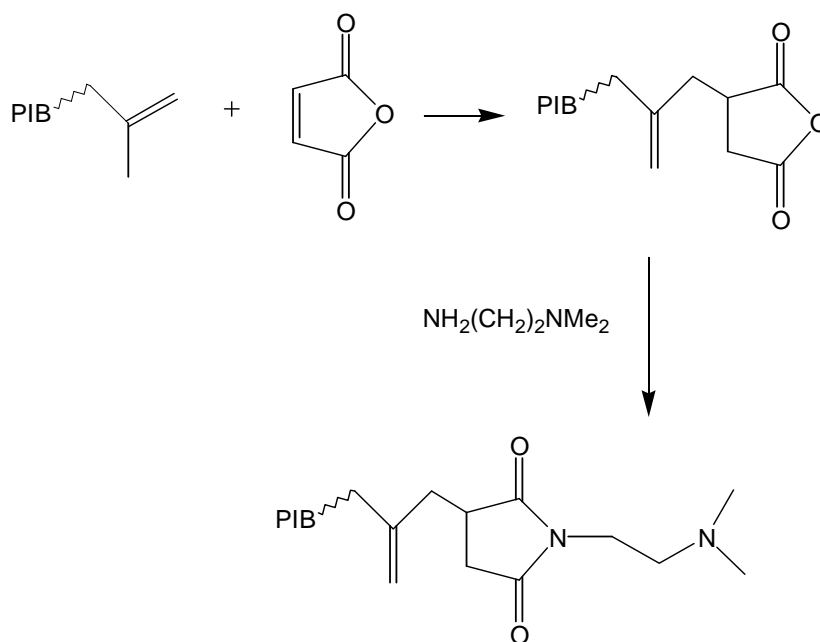


1. ábra : Egy butilkaucsuk üzem vázlatos felépítése

Izobutilént csak kationosan, alacsony 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 következtében 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 ld. a következő cikket: Szatmári Ede, Magyar Kémikusok Lapja, 1995, 5.)

Az alacsony átlagos molekulatömegű poliizobutilént megfelelő módosításokkal olajadalékként is alkalmazzák. Az izobutenil végcsoporttal rendelkező polimert mintegy 150-200 °C-on maleinsavanhidriddel (én-reakció), majd aminokkal reagáltatva (ld. alábbi egyenletet) egy amfifil lánc keletkezik, amely stabil micellákat képez az olajban. A micellák belsejében egyéb poláros olajadalékok (pl. antioxidánsok) vannak bezárva, amelyek szabályozottan képesek kijutni az apoláros fázisba, hogy funkciójukat betöltsék.

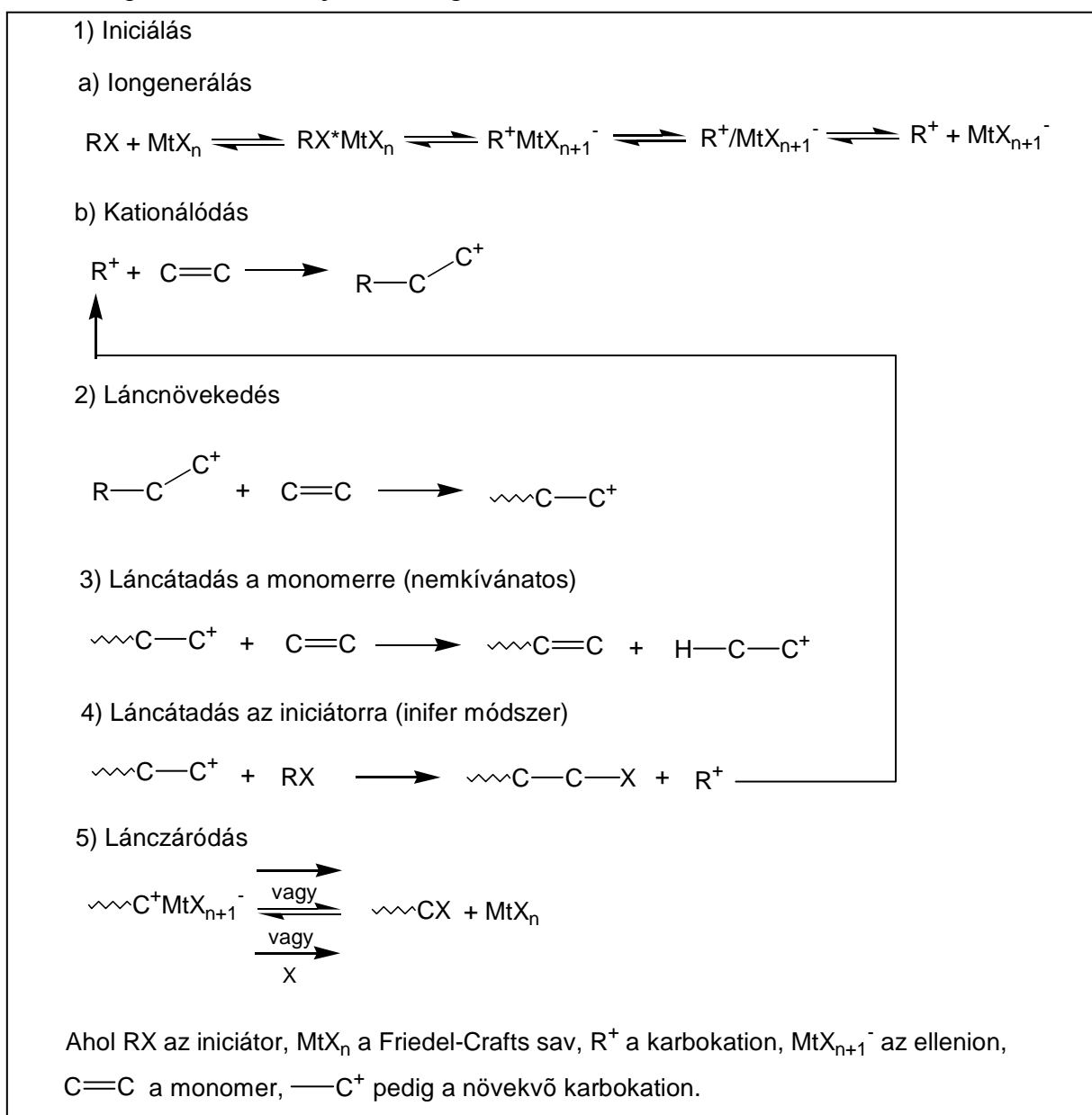
Egyes poliizobutilén-származékok – pl. a tiofén telekelikus poliizobutilén - önmagukban is alkalmasak betölteni az antioxidáns szerepét. A furán-telekelikus származékok erre csak előoxidáció után képesek. Az ilyen, ún. diszpergálószer jelenlétében a fizikai szennyeződések kiülepedése is kisebb a szerkezeti anyagok falán. A poliizobutilén alapú diszpergálószer előnyei közé tartozik a nagy hőmérséklettűrés és az alacsony 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  $\text{CO}_2$ ) különböző oldószerekben (MeOH, i-PrOH, EtOH, aceton). Ezek csak  $-78^\circ\text{C}$ -ig használhatók.

## II. A karbokationos polimerizáció 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 elektroiniciáció) beindított polimerizációs rendszereket is. A legtöbb karbokationos polimerizáció exoterm folyamat, így a polimerizáció folyamatát több vagy kevesebb hő felszabadulása kíséri. Ezért a hatékony hűtés alapvető 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 haloidok, 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 kváziélő karbokationos polimerizáció felfedezése után -, olyan oldószerek kutatására terelődött a hangsúly, amelyekben az iniciátorok kevésbé ionizált formában vannak jelen. Leggyakrabban poláros 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).

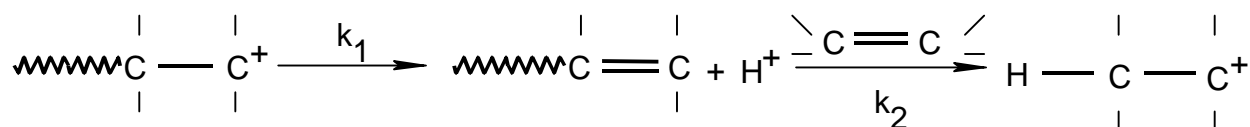
A kationálódás során képződik az aktív szpeciesz, amely kulcsfontosságú a polimerizáció következő lépésében: a láncnövekedésben. A kationálódást elindító  $R^+$  rész lehet proton, karbokation, halónium ion vagy más kation is.

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. Ezalatt 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 kvencselési módszerrel.

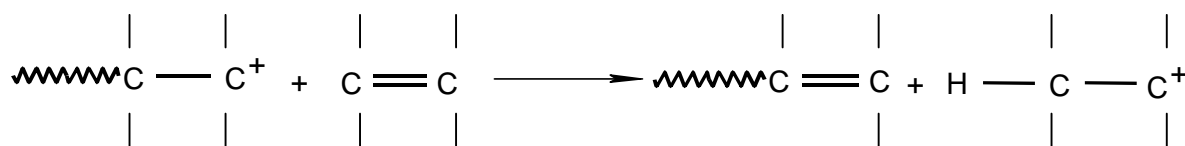
3) *Láncátadás monomerre.* A szabályozott karbokationos polimerizáció szempontjából a legnagyobb problémát mindenekelőtt a monomerre történő láncátadás jelenti. A láncátadás két módon mehet végbe.

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:

- i) olyan rendszerekkel dolgoznak, amelyeknél  $R_t > R_{tr,M}$ , azaz a lánczáródás sebességi állandója nagyobb, mint a monomerre való láncátadás sebességi állandója;
- ii) protoncsapdák alkalmazásával;
- iii) inifer technika alkalmazásával;
- iv) kváziélő 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 való 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 szabályozása a monomer [M] és az inifer [I] relatív arányának helyes megválasztásán alapul, ugyanis:

$$P_n = C \cdot [M]/[I],$$

ahol  $P_n$  a számátlag-polimerizációfok, C pedig a monomerkonverzió.

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 ld. a 2. ábra “Lánczáródás” címszava alatt.

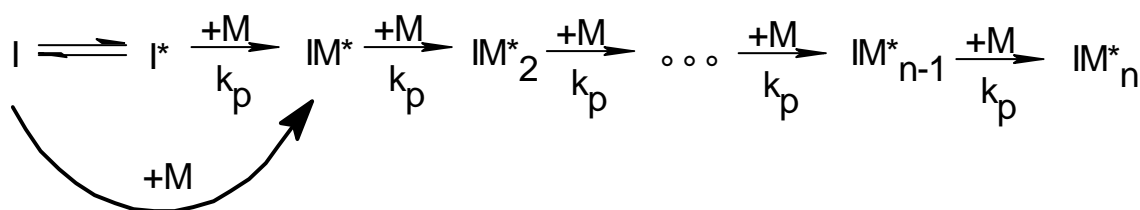
Abban az esetben, amikor láncátadás nem történik és a lánczáródás reverzibilis, kváziélő karbokationos polimerizáció játszódik le. Manapság ezeket a folyamatokat jól definiált szerkezettel rendelkező polimerek előállítására használják. (Az ilyen eljárásokra a szakirodalom a “molecular engineering of 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 láncátadási és a lánczáródási lépések teljes hiánya jellemző. Ezt a polimerizációs folyamatot mutatja a 3. 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:

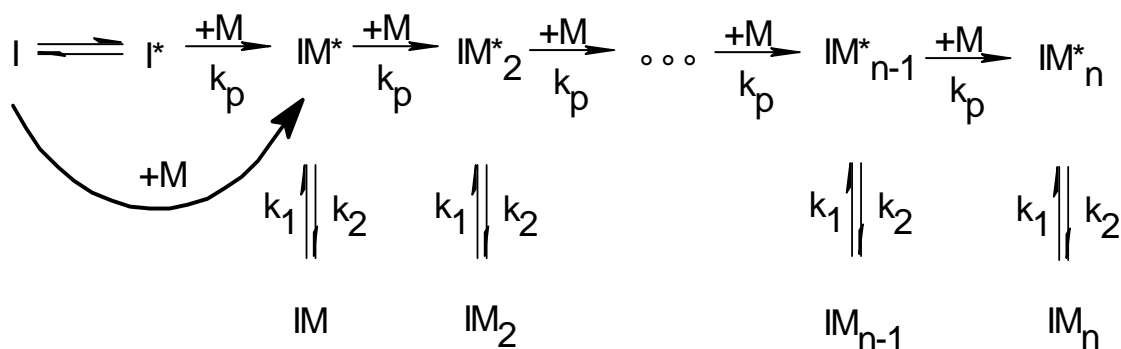
$$R_p = k_p [I]_0 [M], \quad (1)$$

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 láncátadási lépések gyors reverzibilitása jellemző. (4. 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 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) 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:

$$R_p = - d[M] / dt = k_p^A [I]_0 [M]. \quad (8)$$

Ezt a differenciálegyenletet megoldva a következő kifejezéshez jutunk:

$$\ln ([M]_0/[M]) = k_p^A [I]_0 t , \quad (9)$$

ahol  $[M]_0$  a kezdeti monomerkoncentráció és  $t$  a reakcióidő. Ha a monomerkonverziót ( $C$ ) a következő módon adjuk meg:

$$C = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0} , \quad (10)$$

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

$$-\ln ( 1 - C ) = k_p^A [I]_0 t . \quad (11)$$

Ez azt jelenti, hogy a polimerizációs folyamatra jellemző virtuális sebességi állandó az  $[I]_0$  és a konverzió időbeli lefutásának ismeretében meghatározható.

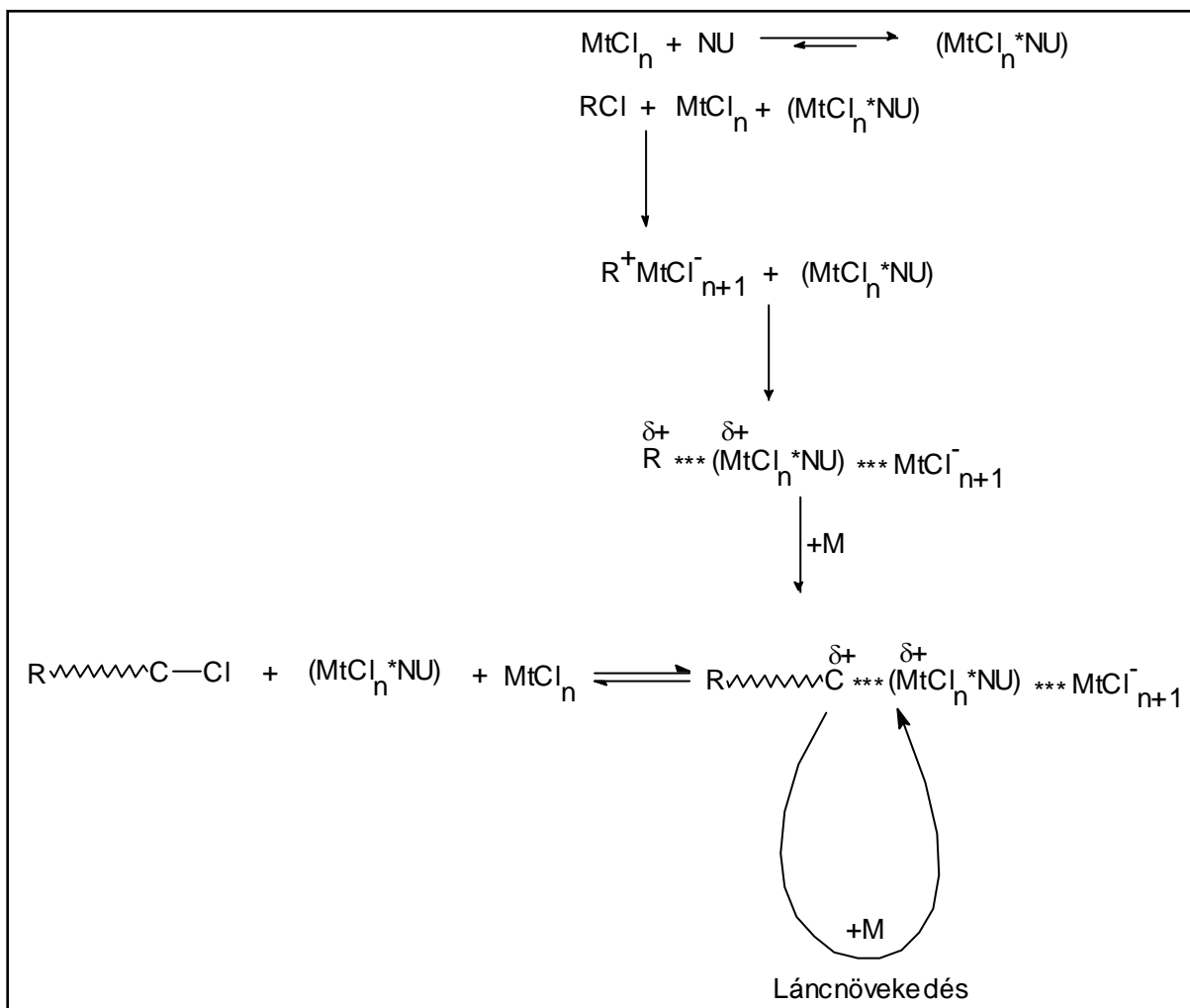
Az anionos élő polimerizációt már 1956 óta ismerjük, és azóta széleskörűen alkalmazott módszerré vált. Az élő kationos polimerizációs eljárások tovább vártak magukra, ugyanis a karbokationok túlzott reaktivitása következtében az aktív láncvégek lánczáródás vagy láncátadás révén könnyen átalakulnak, elveszítve növekedési képességüket. Az első kváziélő karbokationos polimerizációt 1984-ben japán kutatók valósították meg, izobutil-vinil-éter monomert, apoláros oldószert és HI/I<sub>2</sub> 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 BCl<sub>3</sub> illetve TiCl<sub>4</sub> 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 dimetilszulfoxid (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 lép 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  $\beta$ -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 hozzá kapcsolódik az iniciátorhoz, akkor a polimerizációt *belső nukleofil adalékos rendszernek* nevezzük. Az irodalomban számtalan példát találhatunk mindkét lehetséges megoldásra, és ezek kombinációjára is.

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



5. ábra: Kváziélő polimerizáció külső nukleofil adalék jelenlétében

Az első lépés kulcsfontosságú, ekkor keletkezik az  $(\text{MtCl}_n^*\text{NU})$  komplex a Lewis sav koiniciátorból ( $\text{MtCl}_n$ ) 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  $(\text{MtCl}_n^*\text{NU})$  komplexszel. Ez a kölcsönhatás eredményezi a  $\text{R}^{\delta+} \text{---} \overset{\delta+}{(\text{MtCl}_n^*\text{NU})} \text{---} \text{MtCl}_n^-$  szpeciest, és ez az első olyan karbokation, amelynek az ionosságát az  $(\text{MtCl}_n^*\text{NU})$  komplex szabja meg. A “\*\*\*” az elektrofil és nukleofil szpeciest közötti nonspecifikus kölcsönhatásra utal. Az olyan rendszerekben, ahol hiányzik az  $(\text{MtCl}_n^*\text{NU})$  komplex, a növekvő aktív centrum fokozott reaktivitása miatt a polimerizáció során nemkívánatos láncátadási folyamatok történnek.

Az  $\text{MtCl}_{n+1}^-$  ellenion nukleofilitása önmagában nem elég ahhoz, hogy megfelelően lecsökkentsze az aktív szpeciesz ionosságát, ehhez az  $(\text{MtCl}_n^*\text{NU})$  komplex nukleofilitása kell. Az  $(\text{MtCl}_n^*\text{NU})$  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  $\text{R}^{\delta+} \cdots \delta+(\text{MtCl}_n^*\text{NU}) \cdots \text{MtCl}_{n+1}^-$  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  $(\text{MtCl}_n^*\text{NU})$  komplex által stabilizált karbéniumion és a monomer reakciójával történő láncnövekedést szimbolizálja.

## IV. Gyakorlati munka

### *Rövid összefoglalás*

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

### *Oldószerkészítése*

A polimerizációt 40:60 (V/V%) diklórmetán – hexán oldószerkeletben végezzük. A hexánban található olefinok az aktív centrumokat irreverzibilisen terminálják, ezért ezeket el kell távolítani. A hexánt a polimerizációt megelőzően két héten keresztül cc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -on tartjuk, bázisos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -dal töltött oszlopon átengedjük és  $\text{CaH}_2$ -ről inert atmoszférában ledesztilláljuk (a  $\text{CaH}_2$  oldószerkelet vízmentesítésére, tisztítására alkalmazott vegyület, amely kevésbé veszélyes, mint az ugyanilyen célokra használatos  $\text{LiAlH}_4$ ). A  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -ből a bomlásakor keletkező  $\text{HCl}$ -ot és a benne oldott vizet távolítjuk el szintén  $\text{CaH}_2$ -ről történő desztillációval. A tisztított oldószerkeletet a hallgatók készen kapják.

### *A gyakorlat során elvégzendő feladatok*

#### **Polimerizáció és mintavétel**

Egy  $250\text{ cm}^3$ -es, keverőbabát tartalmazó kétnyakú lombikot mágneses keverő felett rögzítünk, a gázelosztóra csatlakoztatjuk, átöblítjük  $\text{N}_2$ -nel, és az egyik csiszolatra szeptumot húzunk. Ezután a gázelosztóban folyamatosan kis sebességgel nitrogéngázt kell áramoltatni. A szeptummal ellátott oldószerkelet üvegekből  $\text{N}_2$ -visszavezetés mellett  $150\text{ cm}^3$  oldószerkeletet mérünk a lombikba, majd Hamilton-fecskendővel először  $70\text{ }\mu\text{L}$  ( $0,0312\text{ g}$ ,  $0,27\text{ mmol}$ ) TMEDA-t ( $\text{N,N,N',N'}$ -tetrametiléndiamin), azt követően  $75\text{ }\mu\text{L}$  ( $0,062\text{ g}$ ,  $0,42\text{ mmol}$ ) TMPCl-t (2-klór-2,4,4-trimetilpentán) adunk az elegyhez. A lombikot szárazjég-izopropanolos fürdőbe helyezzük, és lehűtjük  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra.

Ezután kb.  $20\text{ cm}^3$  izobutilént cseppfolyósítunk egy másik lehűtött lombikban  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on, majd  $0,75\text{ cm}^3$   $\text{TiCl}_4$ -ot befecskendezünk a lombikba a  $\text{TiCl}_4$ -TMEDA komplex kialakítása végett.

A  $\text{TiCl}_4$ -os fecskendőt azonnal átöblítjük metanollal, és metanollal töltve félretesszük. A polimerizációt  $11\text{ cm}^3$  ( $8,4\text{ g}$ )  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ -os izobutilén befecskendezésével

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

### **Minták feldolgozása**

Előzőleg lemért  $250\text{ cm}^3$ -es főzőpohárba  $150\text{ cm}^3$  MeOH-t öntünk és a  $10\text{ cm}^3$  mintát ebbe fecskendezzük bele. A kicsapódott polimer az edény alján és a metanol tetején gyűlik össze. A felszínen lévő polimer cseppeket a metanol időnkénti enyhe kevergetésével (üvegbot nélkül!) a főzőpohár oldalára ragasztjuk. Egy óra múltán a metanolt a főzőpoharokból a metanolos gyűjtőbe öntjük, és az edényekben maradt polimert  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on vákuumszárítószekrényben egy órán át szárítjuk. Ezután az edényeket újra lemérjük. A kétnyakú lombikban lévő  $90\text{ cm}^3$  oldószeranyag a felmelegedés során szétválk. 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  $500\text{ cm}^3$ -es főzőpohárban  $300\text{ cm}^3$  metanolba csepegtetjük. A kicsapódott polimerről a metanolt a gyűjtőbe öntjük, a terméket a mintákkal együtt szárítjuk, majd visszamérjük.

### **Egyéb tennivalók**

A fel nem használt izobutilént nem engedjük a levegőbe, hanem a következőképpen elbontjuk:  $100\text{ cm}^3$  DCM,  $20\text{ cm}^3$  cc. HCl és egy kevés kiizzított  $\text{CaCl}_2$ -ből oldatot készítünk, azt  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra hűtjük, és a fel nem használt izobutilént az oldatba fecskendezzük, engedjük felmelegedni, és a halogéntartalmú oldószeranyaggyűjtőbe öntjük.

A kis főzőpoharakban lévő szárított mintákat mosogató hexánban feloldjuk (a hexánt a megfelelő gyűjtőbe öntjük) és az edényeket elmoszuk. Ugyanígy járunk el a kétnyakú lombik tisztításakor is. A polimerekről leöntött MeOH-t minden esetben az arra rendszeresített gyűjtőbe öntjük.



## Kiértékelés, jegyzőkönyv

Írja le a gyakorlat lépéseit és a reakció körülményeit. A mért eredmények táblázatos feltüntetése mellett két külön ábrán grafikusán ábrázolja a konverziót, illetve 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.

## Biztonságtechnikai tudnivalók

A gyakorlaton csak (műszálat nem tartalmazó) köpenyben, védőszemüvegben, hosszúnadrágban, zokniban és zárt cipőben lehet részt venni! (Nem megfelelő öltözék esetén a laborgyakorlat nem végezhető el!)

A  $-78\text{ °C}$ -os hűtőelegy súlyos sérüléseket okozhat, ezért a hűtőelegybe belenyúlni, azt magunkra/másra önteni szigorúan tilos!

A  $\text{TiCl}_4$  a bőrrel érintkezve égési sérüléseket okozhat, ezért vele dolgozni csak védőkesztyűben (a gyakorlatvezetők biztosítják) és védőszemüvegben, fülke alatt szabad!

Az izobutilén forráspontja  $-7\text{ °C}$ , ezért egy kondenzált izobutilént tartalmazó zárt lombik kivéve a hűtőfürdőből felrobbanhat!

Az izobutilén, a hexán, a metanol és az izopropanol tűzveszélyes anyagok.

A laborgyakorlaton használt vegyületek egészségre ártalmasak, ezért lehetőleg ne érintkezzünk velük/lélegezzük be őket!

### *Beugró kérdések*

- 1.) Mi a kváziélő polimerizáció és milyen előnyei vannak az ilyen módon készített polimereknek?
- 2.) Vezesse le a kváziélő polimerizáció kinetikai állandójának meghatározására alkalmazható egyenleteket!
- 3.) Foglalja össze néhány mondatban a gyakorlat lépéseit!
- 4.) A gyakorlat során használt anyagok szerepe, szerkezeti képlete és a velük való munka biztonságtechnikai szabályai

### *Nagy ZH kérdések*

- 1.) Izobutilén kváziélő karbokationos polimerizációját végezzük  $-78\text{ °C}$ -on. Az iniciátor 2-klór-2,4,4-trimetilpentán, a koiniciátor  $\text{TiCl}_4$ .
  - a.) Mik a kis hőmérsékletű technológiák előnyei és hátrányai?
  - b.) Mit nevezünk ideális élő és kváziélő polimerizációnak?

c.) Vázolja fel a kváziélő karbokationos polimerizáció sémáját!

Kezdetben az iniciátor 0,01 M, a monomer 0,89 M koncentrációban van jelen. 10 perc után 10 cm<sup>3</sup> mintát veszünk, amiből 90%-os hatásfokkal kicsapjuk a polimert. A látszólagos sebességi állandó 9,16 (1/M/perc).

d.) Mekkora 10 perc után a konverzió?

e.) Mekkora 10 percnél a számátlag polimerizációfok?

f.) Mekkora 10 percnél a számátlag molekulatömeg?

g.) Ha a polimer polidiszperzitása 10 percnél 1,12, mekkora a tömegátlag molekulatömeg?

h.) Mekkora a kinyert polimer minta tömege?

(Az iniciátorhatékonyság 100%, a kicsapásnál elvesző polimer frakció molekulatömeg-eloszlása teljesen azonos a megmaradóéval.)

Relatív atomtömegek: C: 12; Cl: 35,5; H: 1