

# Polimerizáció

---

- Bevezetés
- Gyökös polimerizáció
  - alapvető lépések
  - kinetika
  - mellékreakciók
- Ionos polimerizáció
  - kationos polimerizáció
  - anionos polimerizáció
- Sztereospecifikus polimerizáció
- Kopolimerizáció
- Ipari polimerizációs eljárások

# Polimerizáció

---

**A polimerizációs eljárás meghatározza a polimer jellemzőit és stabilitását.**

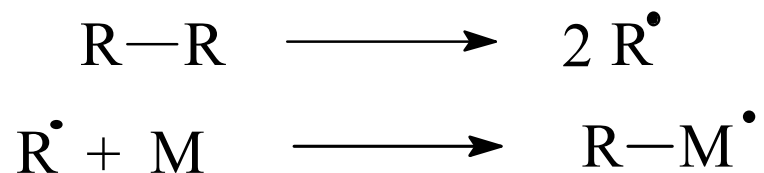
- Típusai
    - láncpolimerizáció
    - lépcsős polimerizáció
  - Láncpolimerizációs módszerek
    - gyökös
    - anionos
    - kationos
    - sztereoszelektív
  - Monomerek szerkezete
    - vinil  
 $\text{CH}_2=\text{CHR}_1$
    - vinilidén  
 $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$
- R1 és R2: hidrogén, halogén, alkil, alkenil, aril, – pl. metil, fenil ciano, vinil

# Gyökös polimerizáció

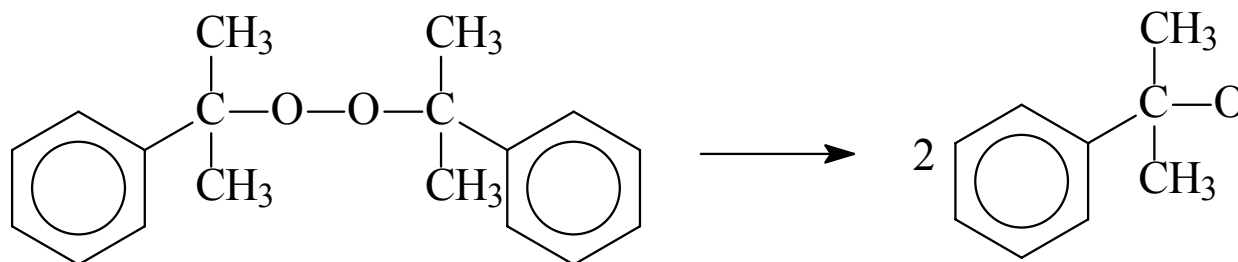
**A polimerizáció aktív centruma szabad gyök és elemi lépéseiben is gyökök vesznek részt.**

Elemi lépések

1. Iniciálás: a növekedésre képes aktív centrum kialakítása

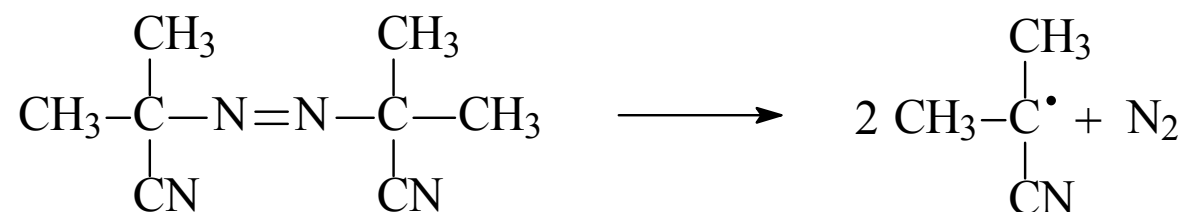


Gyök létrehozása — peroxidok bomlása

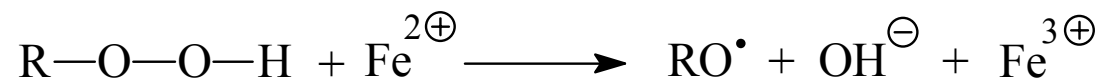


# Gyökös polimerizáció

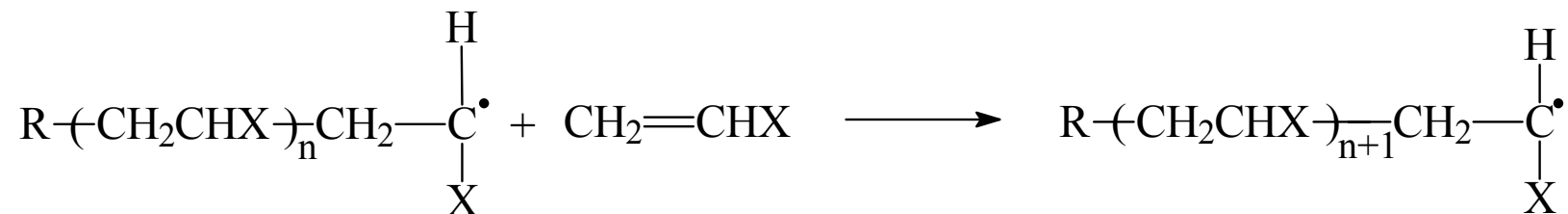
azovegyületek bomlása



redox iniciálás



2. Láncnövekedés: gyors monomer addíció



# Gyökös polimerizáció

3. Lánzáródás: a láncnövekedés megállása, a kinetikai lánc lezáródása

- két makrogyök kölcsönhatásával
- egy makrogyök és egy iniciátor gyök reakciójával
- reakció valamilyen más aktív molekulával
- szennyeződések (pl. oxigén) hatására

A láncvégek reakciója lehet

rekombináció



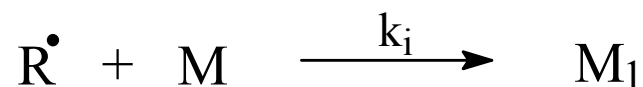
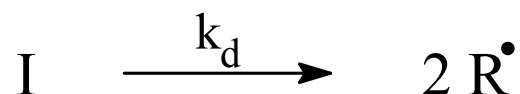
diszproporcionálódás



# Gyökös polimerizáció

## Kinetika

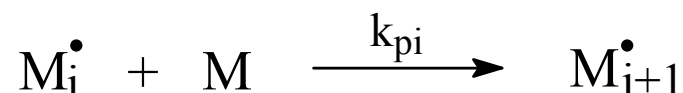
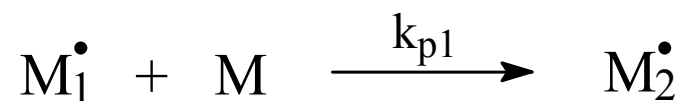
### 1. Iniciálás



$$v_i = \frac{d[R^\bullet]}{dt} = 2 f k_d [I]$$

$f$  gyökhasznosítási tényező  
**Az iniciátor bomlása a sebességmeghatározó lépés.**

### 2. Növekedés



**Feltételezés: a makrogyök reakcióképessége független a lánc hosszától**

# Gyökös polimerizáció

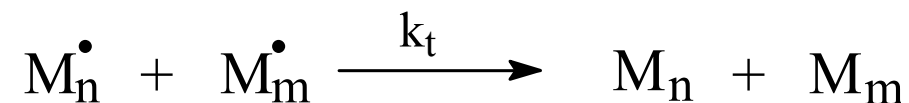
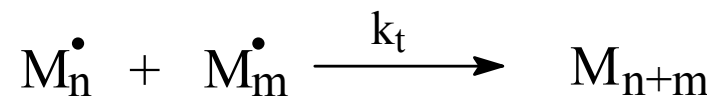
---

## 2. Növekedés – sebességi egyenlet

$$v_p = \frac{d[M]}{dt} = k_p [M_1^\bullet][M] + k_p [M_2^\bullet][M] + \dots + k_p [M_i^\bullet][M] + \dots$$

$$v_p = k_p [M] \sum_{i=1} [M_i^\bullet] = k_p [M] [M^\bullet]$$

## 3. Lánczáródás



$$v_t = \frac{d[M^\bullet]}{dt} = k_t [M^\bullet]^2$$

# Gyökös polimerizáció

Stacioner körülmények, állandó gyökkoncentráció

$$v_i = v_t$$

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = - \frac{d[M\cdot]}{dt}$$

$$2 f k_d [I] = k_t [M\cdot]^2$$

$$[M\cdot] = \sqrt{\frac{2 f k_d [I]}{k_t}}$$

$$v_p = k_p \left( \frac{2 f k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} [M]$$

$$\bar{x}_n = \frac{v_p}{v_t} = \frac{k_p [M] [M\cdot]}{k_t [M\cdot]^2} = \frac{k_p [M]}{k_t [M\cdot]}$$

$$\bar{x}_n = \frac{k_p}{f (k_d k_t)^{1/2}} \frac{[M]}{[I]^{1/2}}$$

**A polimer molekulatömege a polimerizáció körülményeinek változtatásával szabályozható.**



# Gyökös polimerizáció

## *Eltérés az egyensúlyi kinetikától*

---

1. Láncátadás – a molekulatömeg csökkenéséhez és elágazáshoz vezet. Átadás történhet

- monomerre
- iniciátorra
- polimerre
- oldószerre

Monomer, iniciátor: a reakciósebesség nem változik, a polimerizáció fok csökken.

Polimer: a polimerizáció fok nem változik, elágazások jönnek létre.

Oldószer: a móltömeg jelentősen csökken.

Láncátadászer: a molekulatömeg szabályozására alkalmazzák.

# Gyökös polimerizáció

## *Láncátadás*

Sebesség

$$v_{tr} = k_{tr}^S [M^\bullet] [S]$$

Polimerizáció fok

$$x_n = \frac{k_p [M] [M^\bullet]}{k_t [M^\bullet]^2 + k_{tr}^M [M] [M^\bullet] + k_{tr}^I [I] [M^\bullet] + k_{tr}^S [S] [M^\bullet]}$$

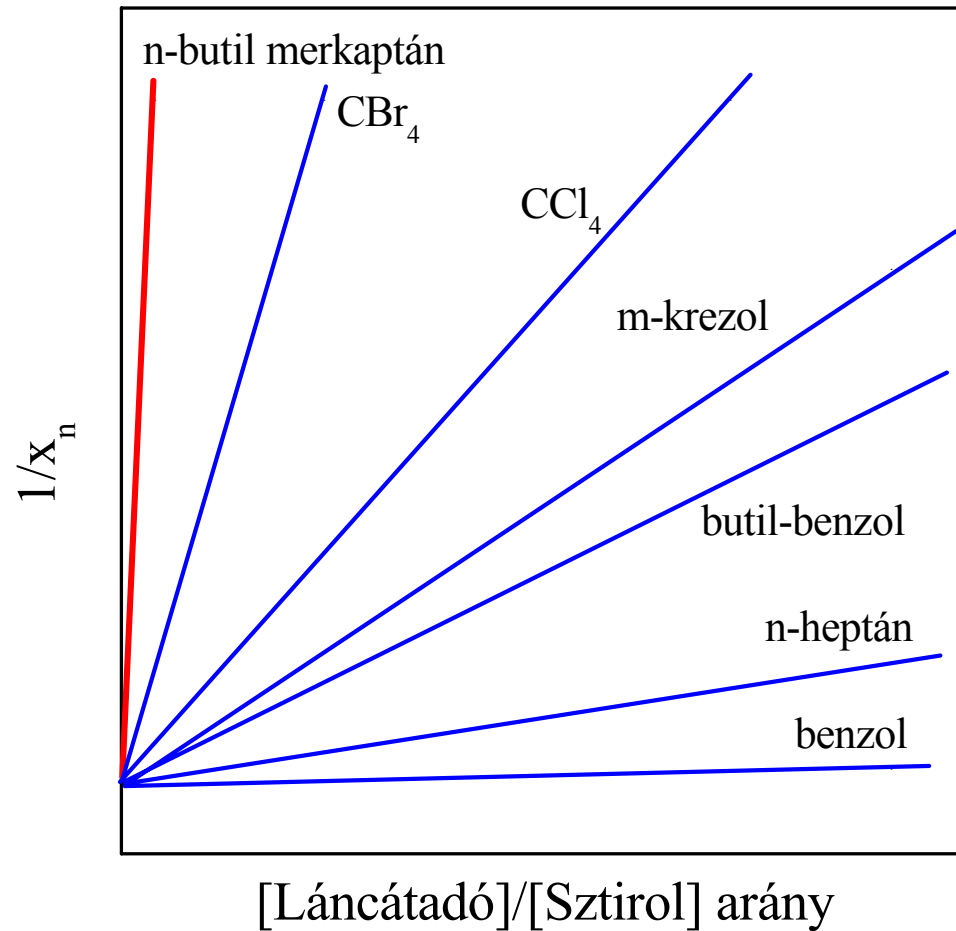
$$\frac{1}{x_n} = \frac{1}{x_{n0}} + \sum C_i \frac{[i]}{[M]}$$

$$C_i = \frac{k_{tr}^i}{k_p} \quad i = I, M, S$$

a  $C_i$  reakciósebességi arány a láncátadási tényező

# Gyökös polimerizáció

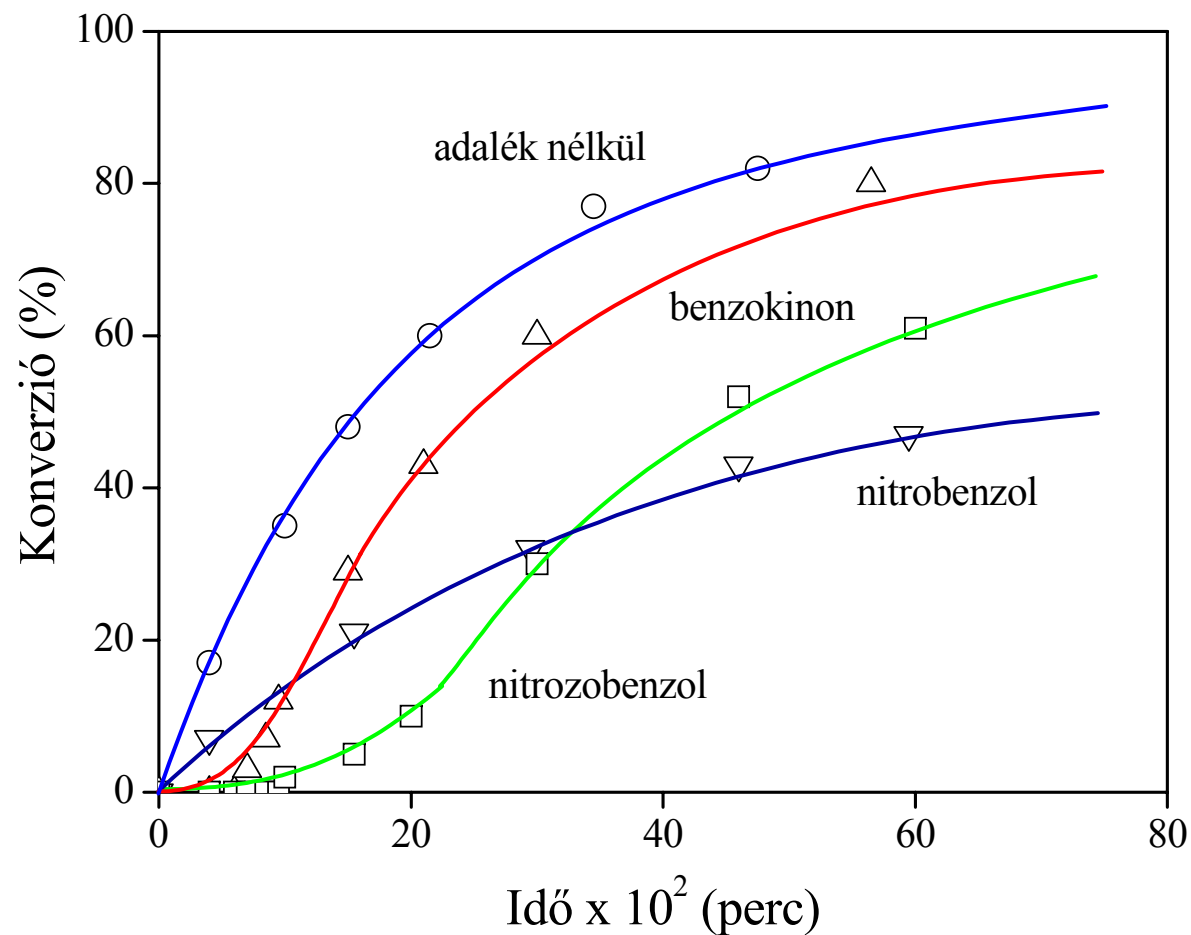
## *Láncátadás*



**A polimerizáció fok  
láncátadószer ada-  
golásával szabályoz-  
ható.**

# Gyökös polimerizáció

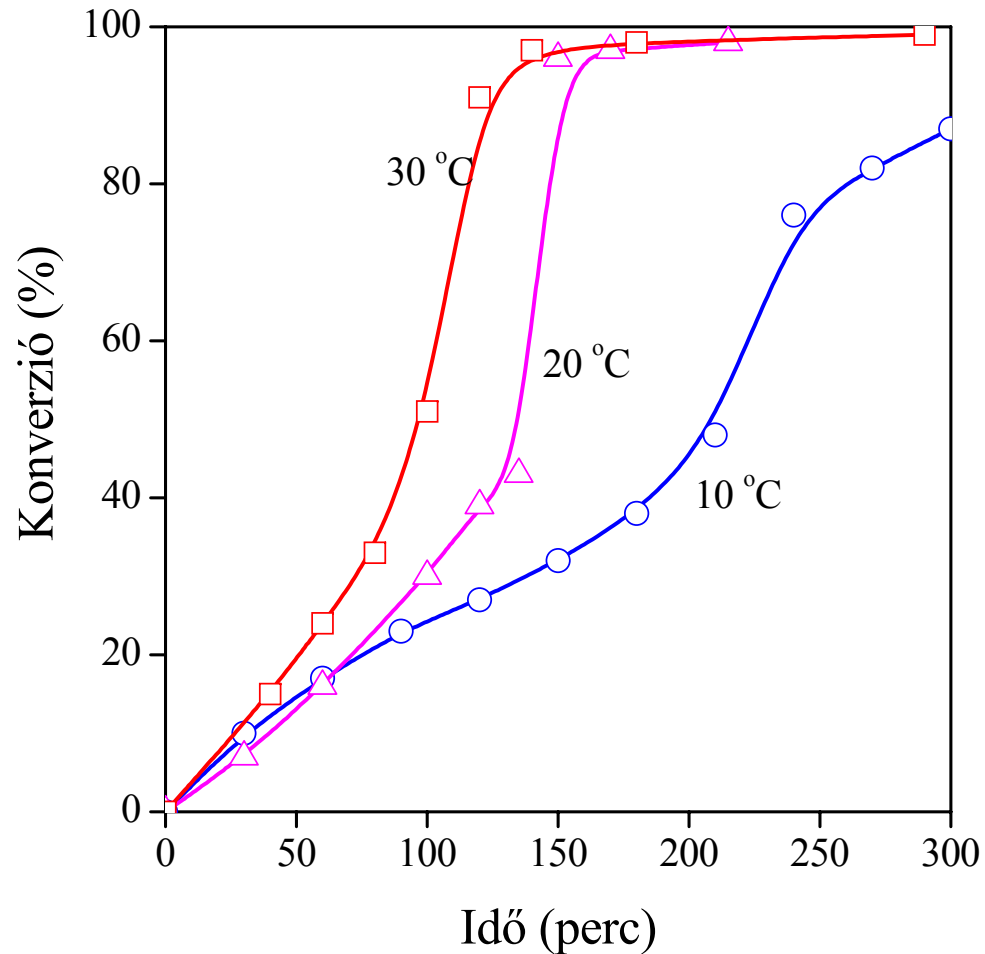
## *Inhibíció, retardáció*



**Az inhibítor leállítja, a retarder lassítja a polimerizációt.**

# Gyökös polimerizáció

## *Géleffektus*



**Diffúzió kontrollált  
záródás, gyorsuló  
polimerizáció.**

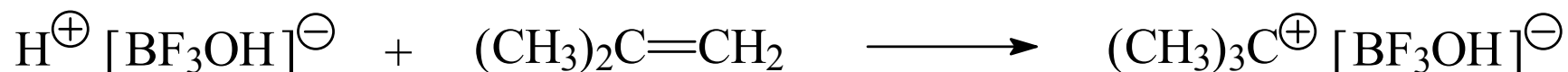
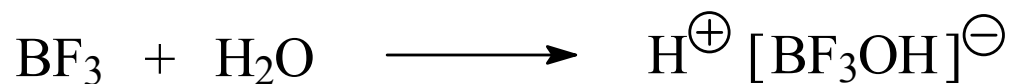
# Ionos polimerizáció

## *Kationos polimerizáció*

Katalizátor: Lewis sav, pl.  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$

Kokatalizátor: nukleofil anyagok, pl. víz

Láncindítás:



Láncnövekedés – fontos az aktív centrum ionjainak kapcsolata



kovalens

ionpár

szeparált ionpár

szabad ionok

Záródás: láncátadás, **szennyeződés**

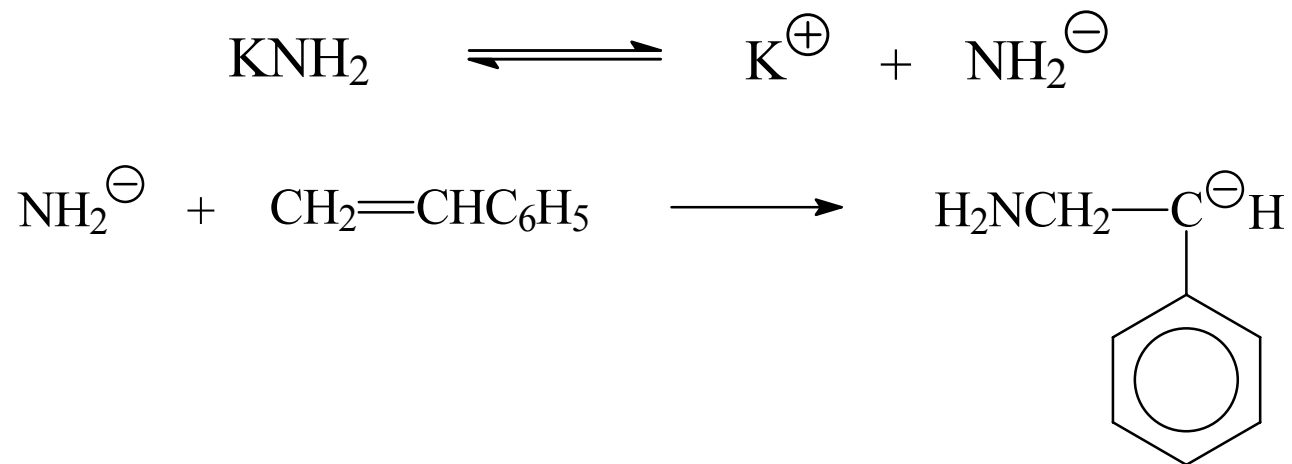
Telekelikus polimerek, élő polimerizáció

# Ionos polimerizáció

## *Anionos polimerizáció*

Katalizátor: kálium-amid, n-butil-lítium, Grignard vegyületek,  
pl. alkil-magnézium-bromid

Láncindítás:

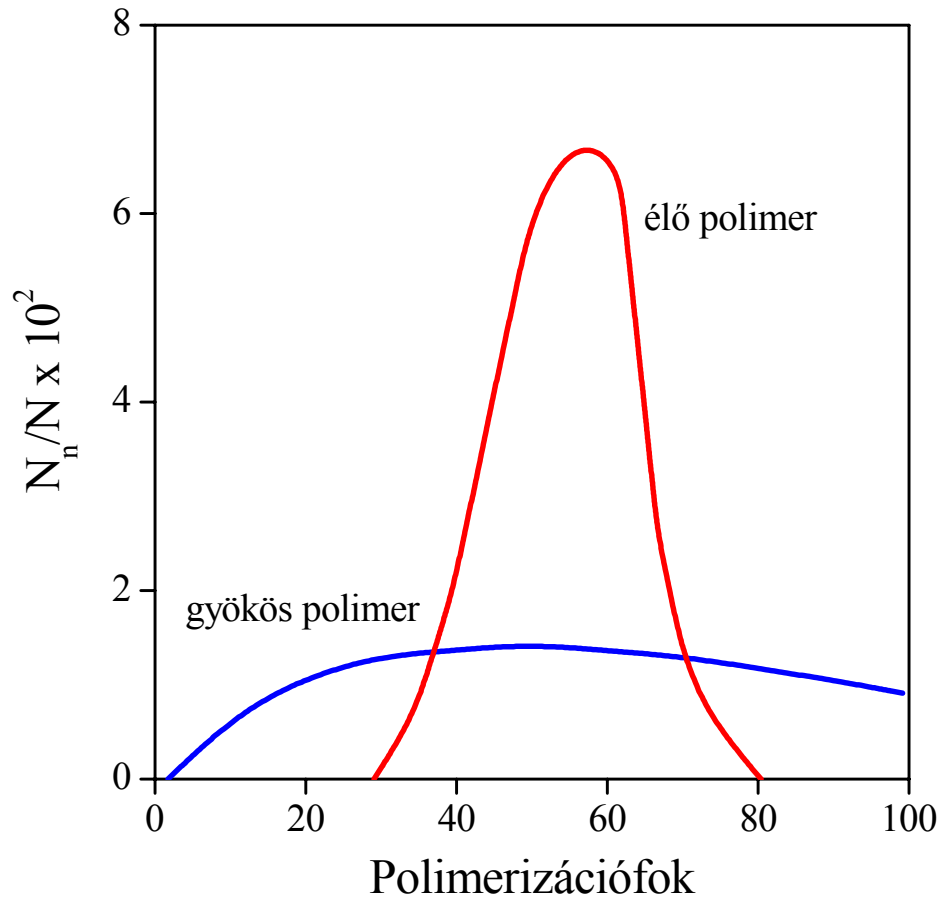


Növekedés: addíció a karbanionra

Záródás: láncátadás az oldószerre, szennyeződés

# Ionos polimerizáció

## *Anionos polimerizáció*



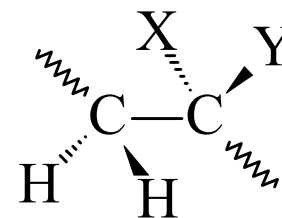
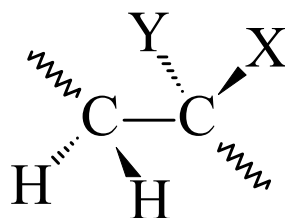
- Tényezők:
  - oldószer polaritása
  - ellenion jellege
  - ellenion erőssége
  - rezonancia stabilitás
  - sztérikus hatások
- **Szennyeződések**
- Hőmérséklet
- **Élő polimerizáció**



# Sztereospecifikus polimerizáció

## *Mikroszerkezeti rendezettség*

- Láncszerkezet: lineáris, elágazott stb.
- Izomeria: transz- vagy cisz-izomerek
- Aszimmetrikus monomerek orientációja
  - fej-fej szerkezet
  - láb-láb szerkezet
- Sztereoizomeria

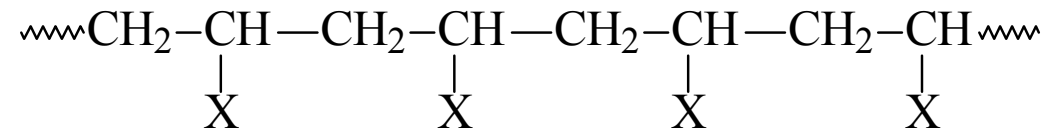


# Mikroszerkezet

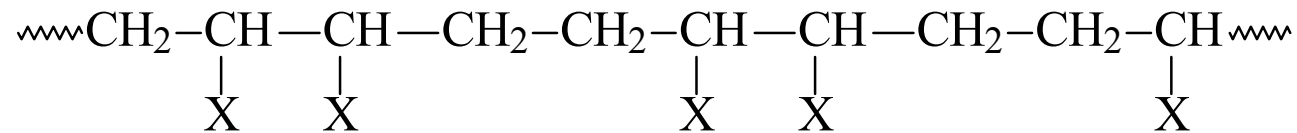
## Az építőelem kapcsolódása

---

- Aszimmetrikus monomerek – fej-láb szerkezet



- Fej-fej és láb-láb szerkezet



fej-fej

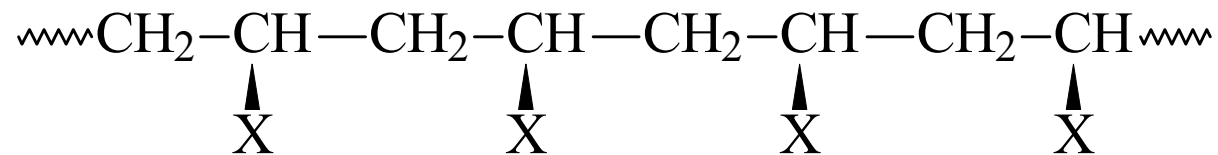
láb-láb

- Szabályosság, hibahelyek

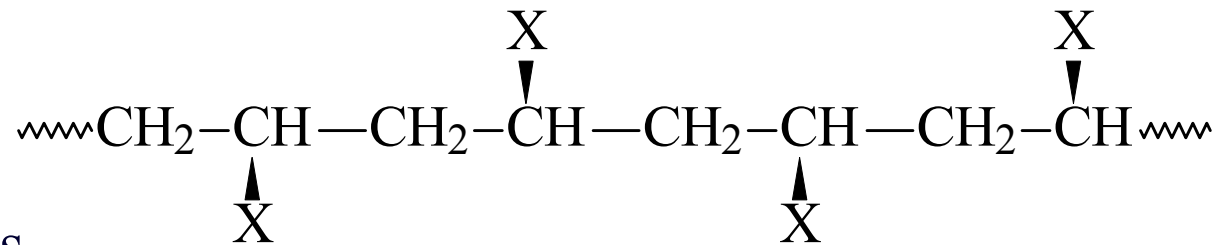
# Sztereospecifikus polimerizáció

## *Sztereoizomeria*

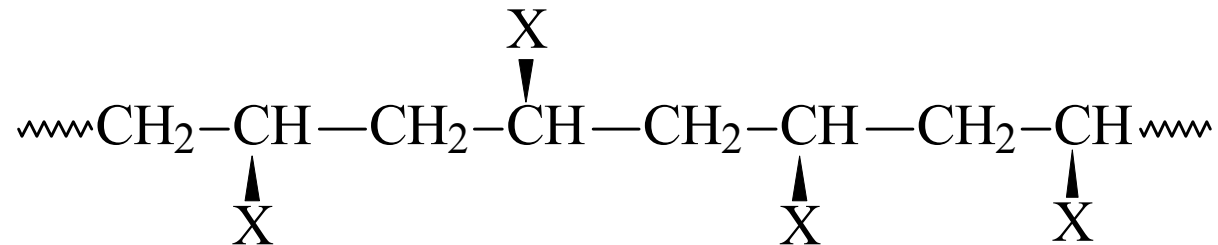
### 1. Izotaktikus



### 2. Szündiotaktikus



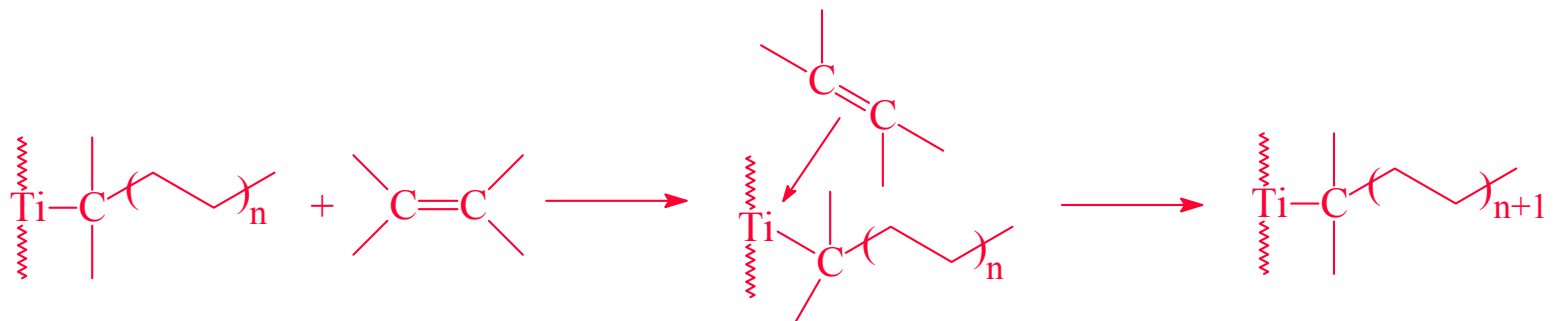
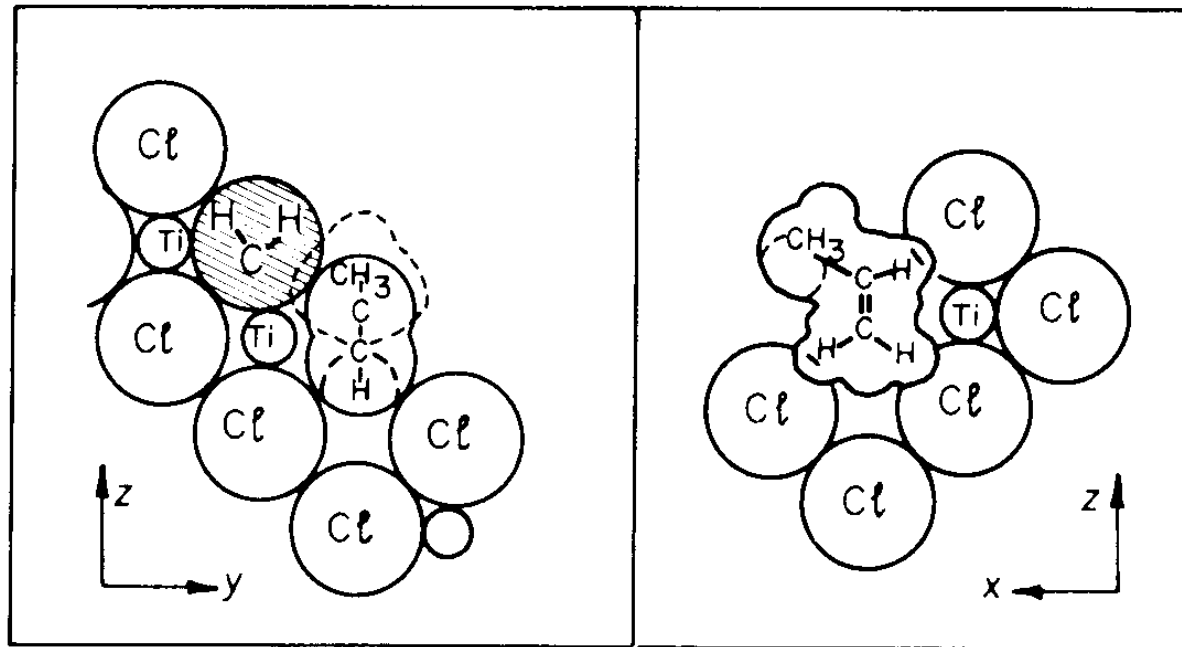
### 3. Ataktikus



**rendezettség - fázisszerkezet - tulajdonságok**

# Sztereospecifikus polimerizáció

## *Mechanizmus*



# Sztereospecifikus polimerizáció

## *Mechanizmus*

---

- Ionos polimerizációban is előfordul.
- Gyökösben soha.
- Megfelelő szubsztituensek hiányában ionos polimerizációban sem.
- Koordinációs polimerizáció.
- Heterogén katalizátorok ( $\text{AlEt}_3 - \text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ).
- Ataktikus hányad, katalizátor hatékonyság.
- 5. Generáció - metallocén katalizátorok.

# Láncpolimerizáció

## *Összehasonlítás*

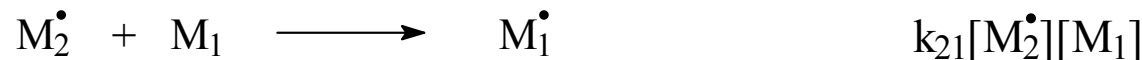
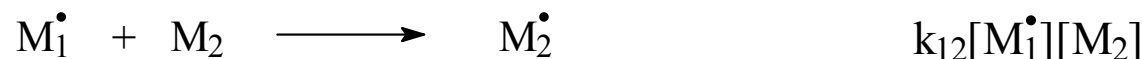
Monomer	Polimerizáció mechanizmusa			
	Gyökös	Kationos	Anionos	Koordinációs
Etilén	+	+	-	+
Propilén	-	-	-	+
Izobutilén	-	+	-	-
Diének	+	-	+	+
Sztirol	+	+	+	+
Vinil-klorid	+	-	-	+
Vinilidén-klorid	+	-	+	-
Vinil-fluorid	+	-	-	-
Tetrafluor-etilén	+	-	-	+
Akrilátok	+	-	+	+

# Kopolimerizáció

## *Általános információ, reakciók*

---

- Kopolimerizáció: két vagy több monomer egységből áll.
- Típusai:
  - statisztikus vagy random
  - alternáló
  - blokk
  - ojtott vagy ág
- Polimerizációs mechanizmus: gyökös, esetenként ionos
- Reakciók



# Kopolimerizáció

## *Kinetika*

---

- Stacioner körülmények

$$k_{21} [M_2^\bullet] [M_1] = k_{12} [M_1^\bullet] [M_2]$$

- Relatív reaktivitás

$$r_1 = k_{11}/k_{12} \quad \text{és} \quad r_2 = k_{22}/k_{21}$$

- Különböző  $r$  értékek, változó összetétel – VC/VAC kopolimerizáció, 50-50 %-os elegy – **a kopolimer összetétele:**

<b>t1</b>	<b>9:3</b>
<b>t2</b>	<b>7:3</b>
<b>t3</b>	<b>5:3</b>
<b>t4</b>	<b>5:7</b>



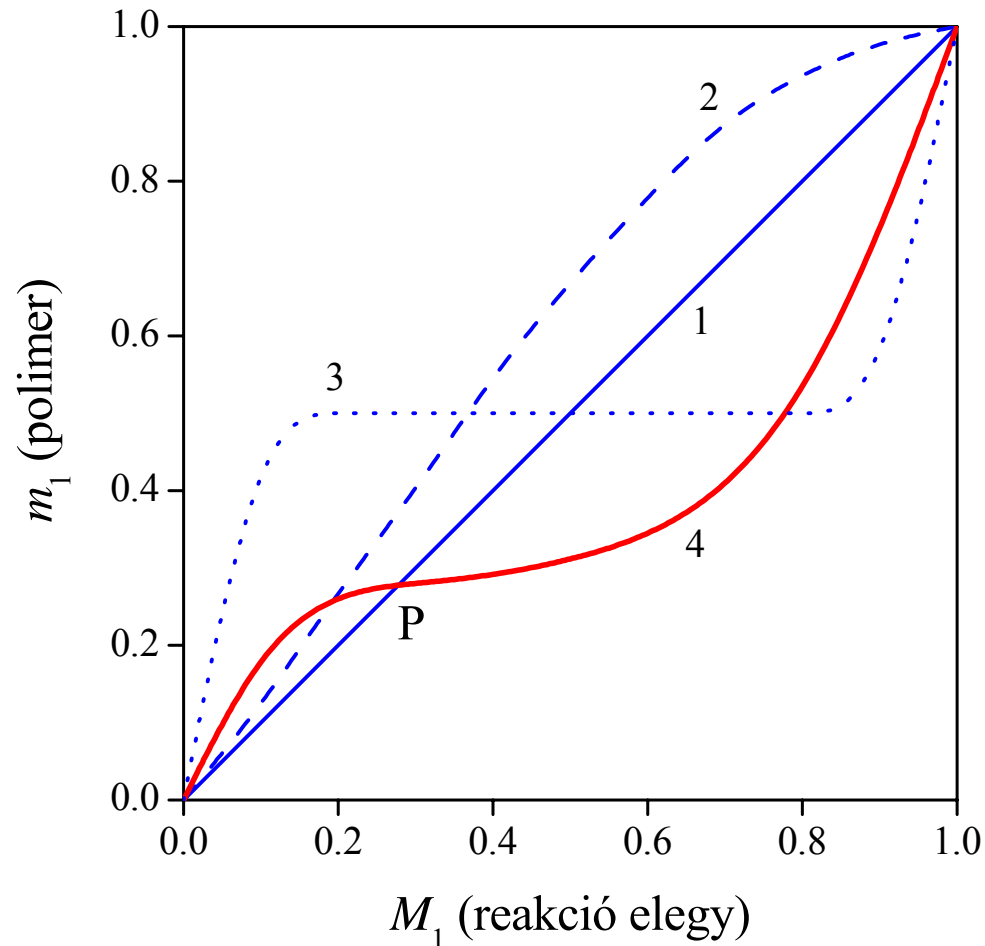
# Kopolimerizáció

## *Relatív reaktivitási arányok*

1. monomer	2. monomer	$r_2$	$r_1$	T (°C)
akril-nitril	1,3-butadién	0,02	0,30	40
	metil-metakrilát	0,15	1,22	80
	sztirol	0,04	0,40	60
	vinil-klorid	2,70	0,04	60
metil-metakrilát	sztirol	0,46	0,52	60
	vinil-acetát	20	0,015	60
	vinil-klorid	10	0,10	68
sztirol	vinil-acetát	55	0,01	60
	vinil-klorid	17	0,02	60
vinil-acetát	vinil-klorid	0,23	1,68	60

# Kopolimerizáció

## *Kopolimer összetétele, szabályozás*



1. Ideális polimerizáció,  
 $r_1 = r_2 = 1$
2. Majdnem ideális,  $r_1 r_2 = 1$ , de  $r_1 \neq r_2$
3. Alternáló,  $0 < r_1 r_2 < 1$
4. Reális – azeotróp

- azeotróp
- kis konverzió
- monomer pótlás

# Kopolimerizáció

## *Előállítás*

---

- Statisztikus, alternáló: gyökös
- Blokk:
  - gyökös,  $r_1 r_2 \gg 1$
  - ionos, nagyon eltérő reaktivitású monomerekből
  - élő polimerizáció
  - aktív végcsoportot tartalmazó polimerek összekapcsolása
- Ojtott
  - ojtás láncról
  - ojtás láncra
  - mechanokémiai ojtás

# Ipari polimerizációs módszerek

---

- **Gázfázisú**

Körülmények: nagy nyomás,  
magas hőmérséklet

Iniciátor: oxigén

Termék: elágazott

Példa: PE

- **Tömb**

Iniciátor: monomerben oldódó

Termék: tömb, por

Előny: tiszta termék

Hátrány: géleffektus

Példa: PMMA, PVC, PAN

- **Oldószeres**

Termék: oldat, csapadék

Előny: hőátadás

Hátrány: szennyeződés, oldószer, láncátadás

Példa: ionos, sztereospecifikus

- **Szuszpenziós**

Iniciátor: monomerben oldódó

Közeg: általában víz

Termék: por

Előny: hőelvezetés

Hátrány: szennyeződés

Példa: PVC, PS, PMMA

# Ipari polimerizációs módszerek

- **Emulziós**

Iniciátor: vízben oldódó

Közeg: víz

Előny: ld. fenn

Hátrány: ld. fenn

Példa: PVC, SBR, PMMA

