

Koordinatív polimerizáció

Sármezey Bence

**ELTE TTK Hevesy György Kémia Doktori Iskola
és**

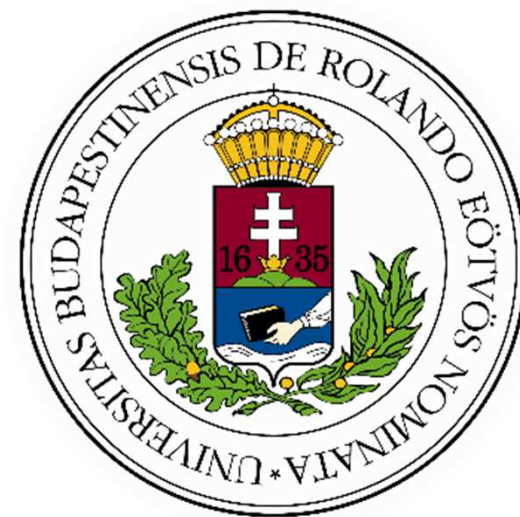
**Polimer Kémiai és Fizikai Kutatócsoport
Anyag- és Környezetkémiai Intézet
Természettudományi Kutatóközpont**

2024.04.10.



ttk

**ANYAG- ÉS
KÖRNYEZETKÉMIAI
INTÉZET**

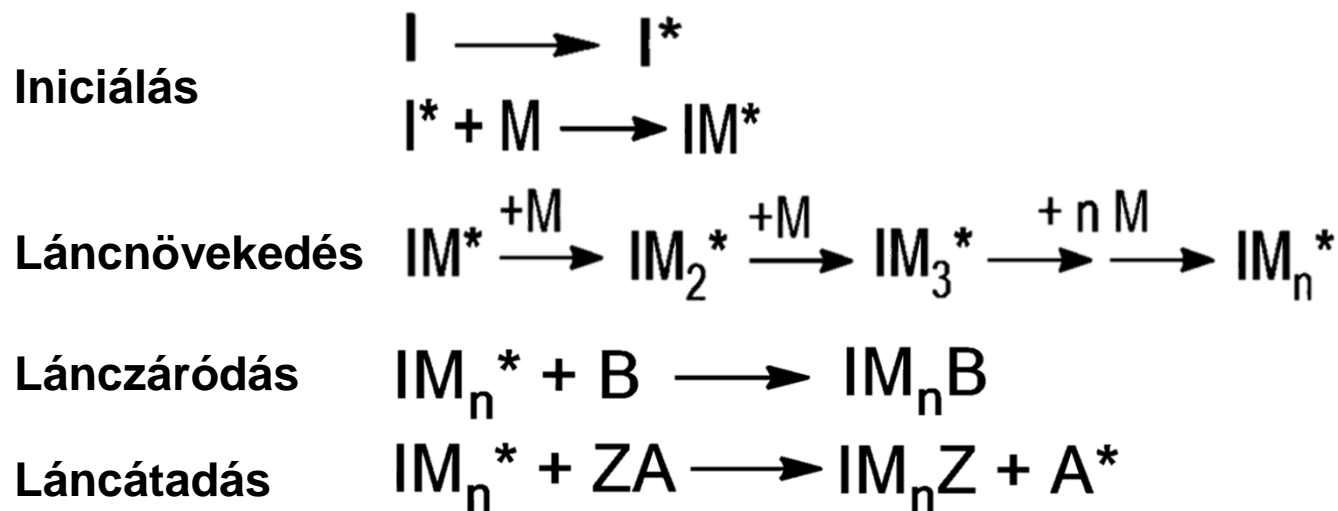


A láncpolimerizáció

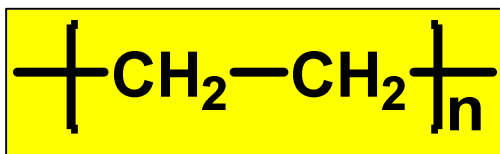
A láncpolimerizációs reakciók típusai

1. Anionos polimerizáció
2. Kationos polimerizáció
3. Gyökös polimerizáció
4. **Koordinatív polimerizáció**

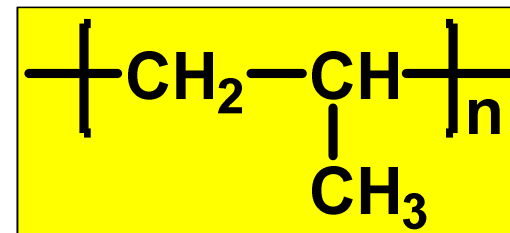
A láncpolimerizáció elemi lépései



A legfontosabb poliolefinek



POLIETILÉN



POLIPROPILÉN

- jellemzően kőolajból és földgázból történik előállításuk
- széleskörű felhasználhatóságuk miatt, az Európai Unióban előállított polimerek **50 %-a** poliolefin[1]
- 2022-ben nagyjából 109 millió tonna polietilént[2] és 80 millió tonna polipropilént[3] állítottak elő

[1] <https://plasticseurope.org/plastics-explained/a-large-family/polyolefins-2/>

[2] <https://www.statista.com/statistics/1245162/polyethylene-market-volume-worldwide/>

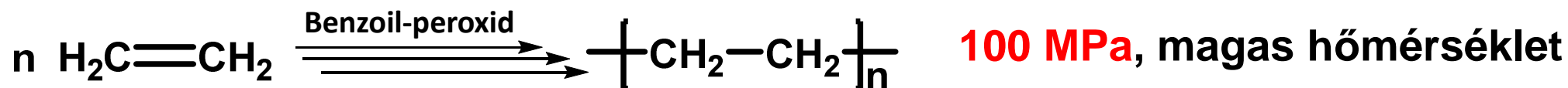
[3] <https://www.statista.com/statistics/1245169/polypropylene-market-volume-worldwide/>

A poliolefinek – a kezdetek

- Meerwein és Bierneleit (1924)

diazometán hőbontásával állították elő az első poliolefineket

- első ipari felhasználás: 1936 ICI (Nagy Britannia) nagy nyomású eljárás – Fawcett és Gibson[4]



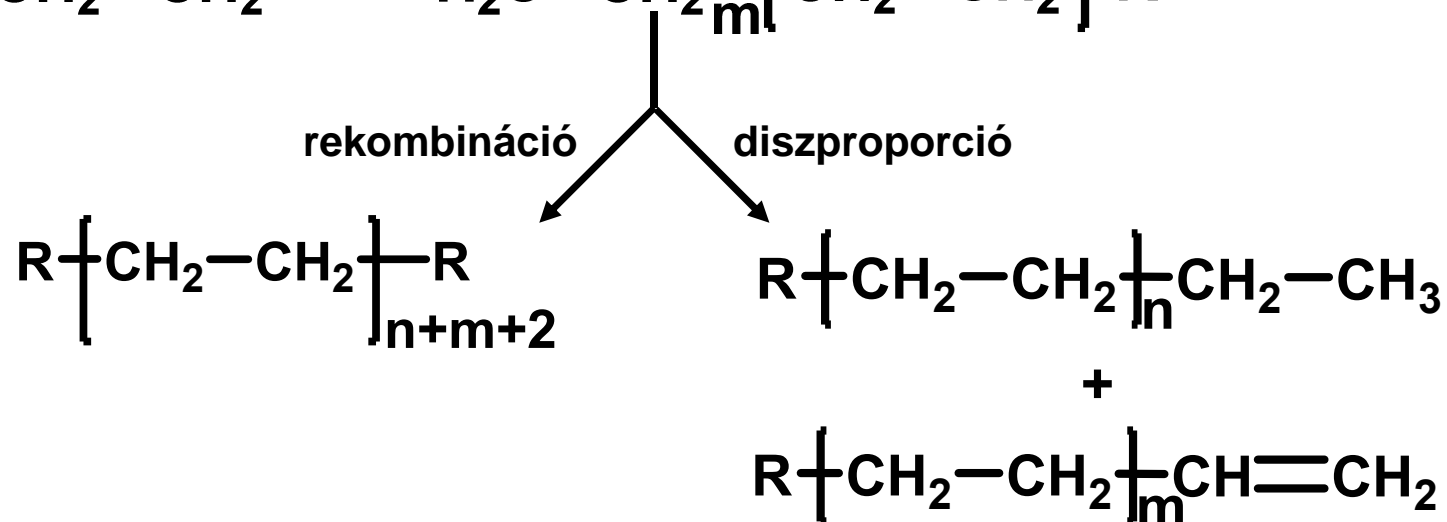
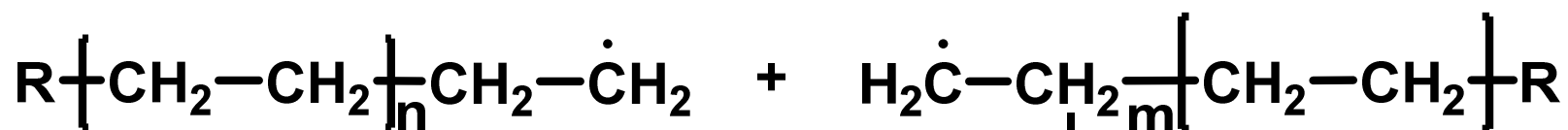
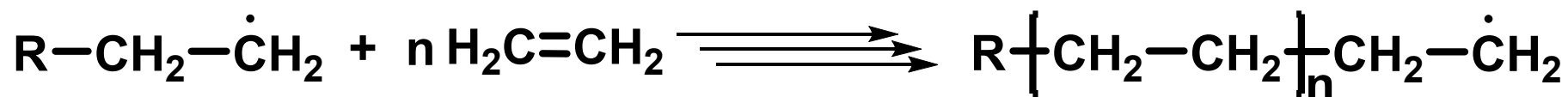
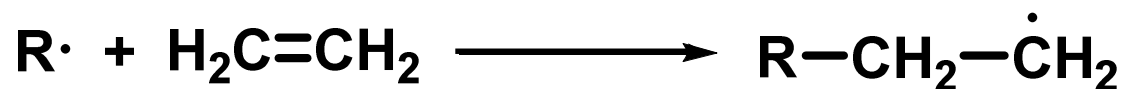
Reginald Gibson



Eric Fawcett

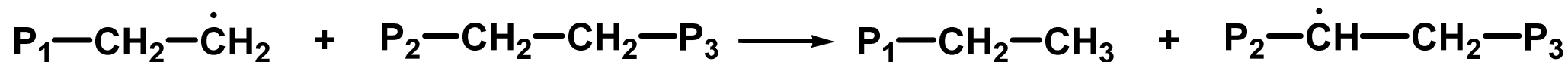
[4] Fawcett, E. W., Gibson, R. U., Perrin, M. W., Paton, J. G., and Williams, E. G. **1936**. *GB Pat. 471590* to ICI., C.A. (1938), 32; 1362.

A polietilén előállítása etilén gyökös polimerizációjával

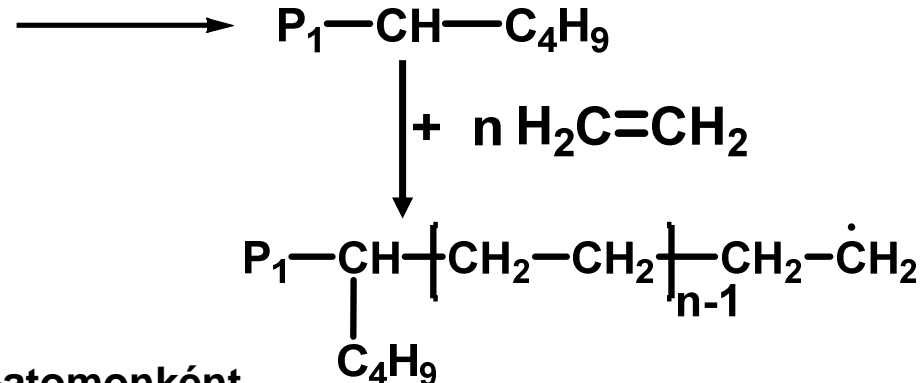
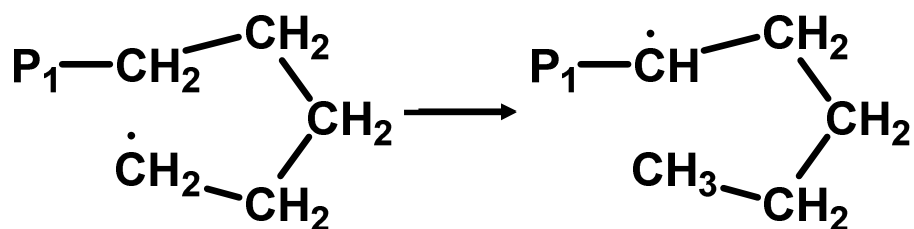
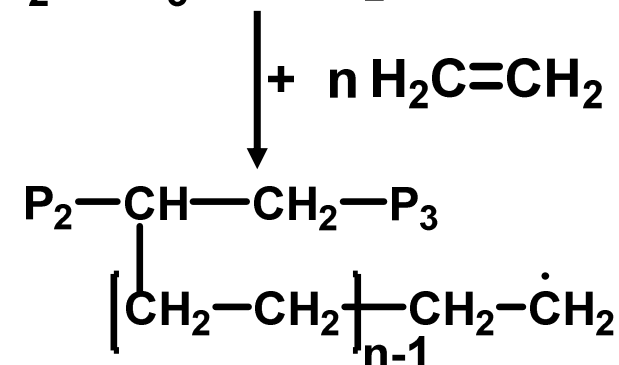


Egyidejűleg intramolekuláris és intermolekuláris láncátadás is történik.

Intermolekuláris és intramolekuláris láncátadás etilén gyökös polimerizációjában



intermolekuláris láncátadás



intramolekuláris láncátadás

következmény: elágazásos termék

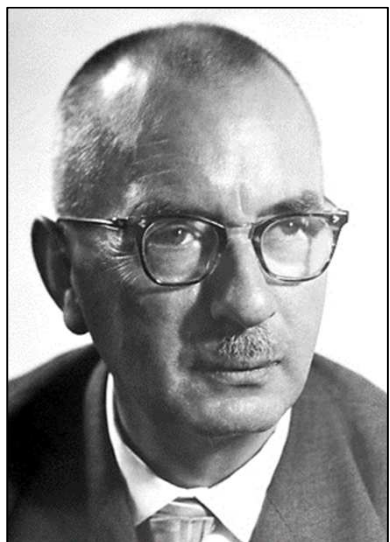
átlagosan 10-50 elágazás 1000 C-atomonként
(10% etil, 50% butil, 40% egyéb alkil)

kis sűrűségű polietilén (**low density polyethylene (LDPE)**)

A koordinatív polimerizáció születése

Karl Ziegler (1953) [5]

kétkomponensű, aktivált átmeneti fém katalizátor alkalmazása



Karl Ziegler

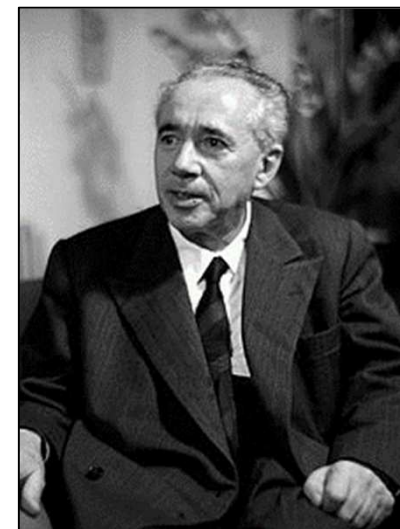


Giulio Natta (1954) [6] továbbfejleszti a katalizátort



Nobel díj (1963)

azóta több mint 20 000 publikáció és szabadalom



Giulio Natta

[5] Ziegler, K., Holzkamp, E., Martin, H., and Breil, H. *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541.

[6] Natta, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1708.

A koordinatív polimerizáció jelentősége - polietilén

Gyökös polimerizáció: **LDPE (kis sűrűségű) (low density polyethylene)**

- sok elágazás – alacsony kristályosság – hajlékony
- 100 °C körüli olvadáspont

KOORDINATÍV POLIMERIZÁCIÓ

LLDPE (kis sűrűségű) (linear low density polyethylene)

- hajlékony
- 100 °C körüli olvadáspont
- iparilag előnyösebb előállítás (alacsony T,p)
- finomhangolható szerkezet

HDPE (nagy sűrűségű) (high density polyethylene)

- kevés elágazás
- magasabb olvadáspont – sterilizálható

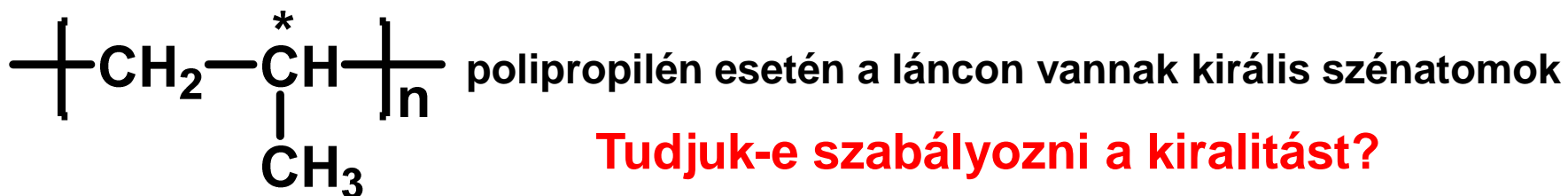
**UHDPE (ultra nagy sűrűségű)
(ultra high density polyethylene)**

- kevés elágazás
- magas molekulatömeg (3 – 6 millió g/mol)
- nagy szakítószilárdság



A koordinatív polimerizáció jelentősége - polipropilén

A propilén nem polimerizálható se ionosan, se gyökösen!



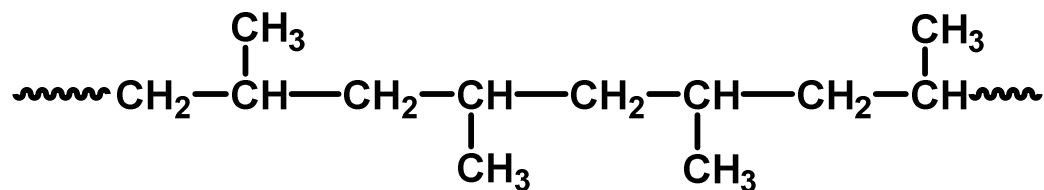
Tudjuk-e szabályozni a kiralitást?

Olvadáspont

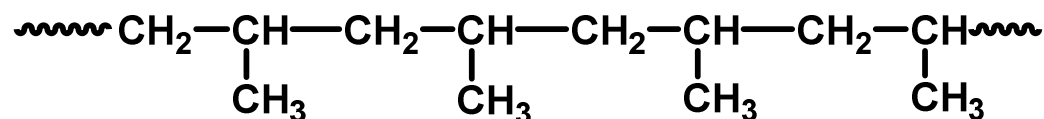
-

160-171 °C

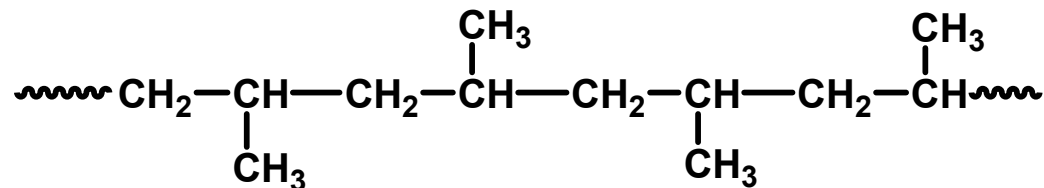
130-160 °C



Ataktikus



Izotaktikus



Szindiotaktikus

Természetesen igen, ezt Giulio Natta ismerte fel [6]

[6] Natta, G. *J. Am. Chem. Soc.* 1955, 77, 1708.

A koordinatív polimerizáció – katalizátor rendszerek

Ziegler-Natta katalizátorok

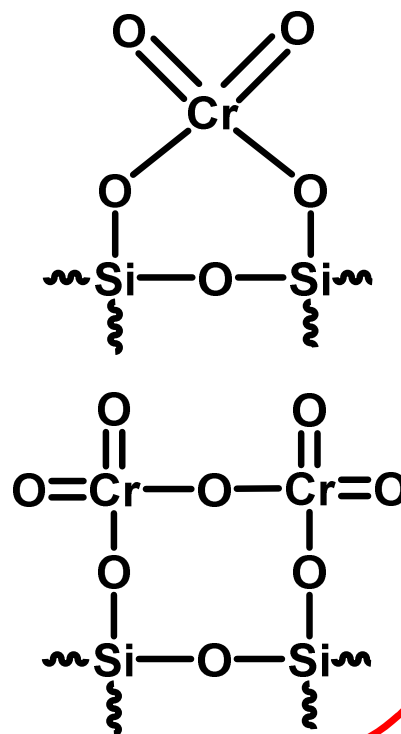
titán (vagy cirkónium) halogenidek
+
organoaluminium vegyületek

katalizátor	Izotaktikus PP aránya (%)
$\beta\text{-TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	90-94
porózus $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	94-97
$\text{TiCl}_4/\text{EB} + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{MPT}$	90-95
$\text{TiCl}_4/\text{ftalát}/\text{MgCl}_2 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{szilán}$	95-99
$\text{TiCl}_4/\text{Diéter}/\text{MgCl}_2 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	95-99
$\text{TiCl}_4/\text{p-etoxi észter}/\text{MgCl}_2 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{D}_e$	-

D_e külső donor – Lewis bázis

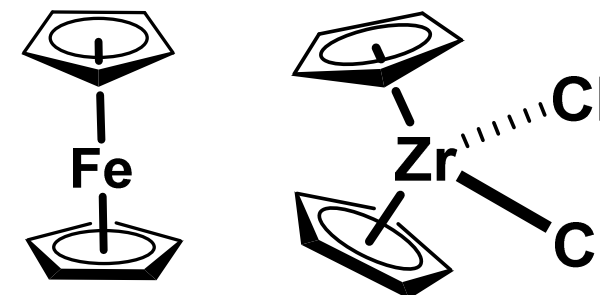
Philips katalizátorok

króm alapú iniciátorok
szilikán vagy aluminán

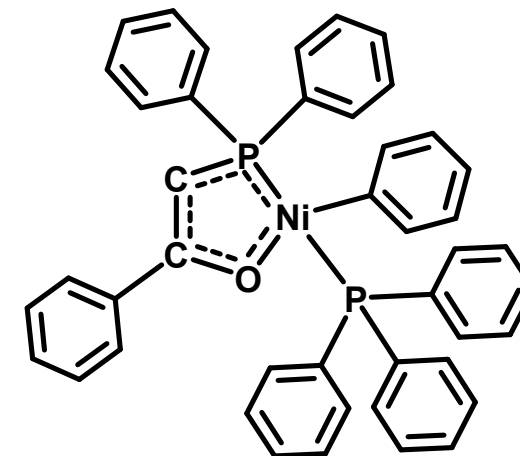


Homogén katalizátorok

metallocének aluminium oxidokkal



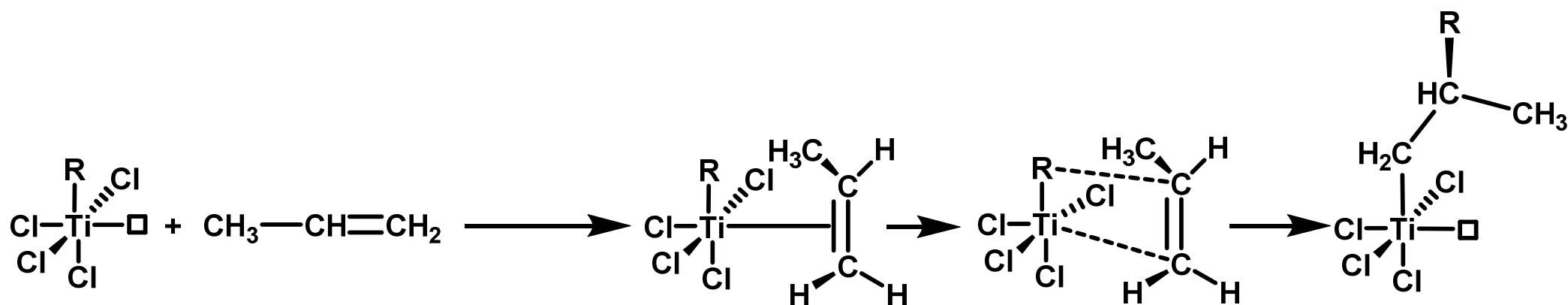
Nikkel ilidek



Palládium komplexek

Az izoszelektív koordinatív polimerizáció mechanizmusa

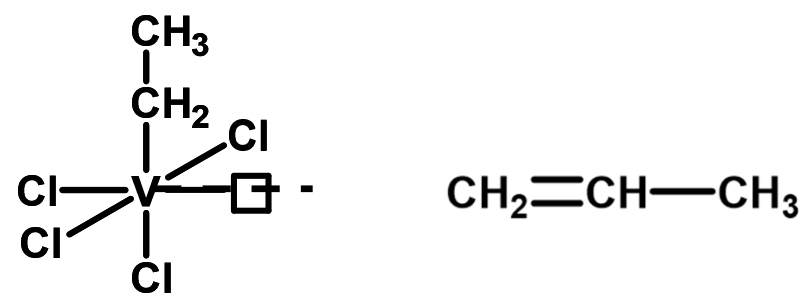
pl. R = $\sim\text{CH}_2\text{—CH}_3$



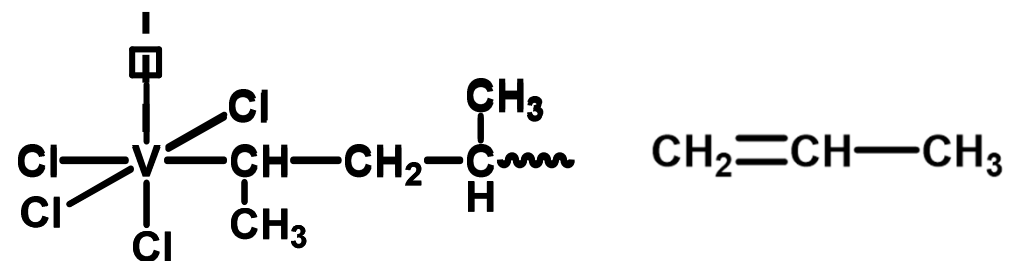
Cossee-Arlmann mechanizmus[7]

[7] Arlmann, E. J.; Cossee, P. *J. Catal.* **1963**, 3, 99

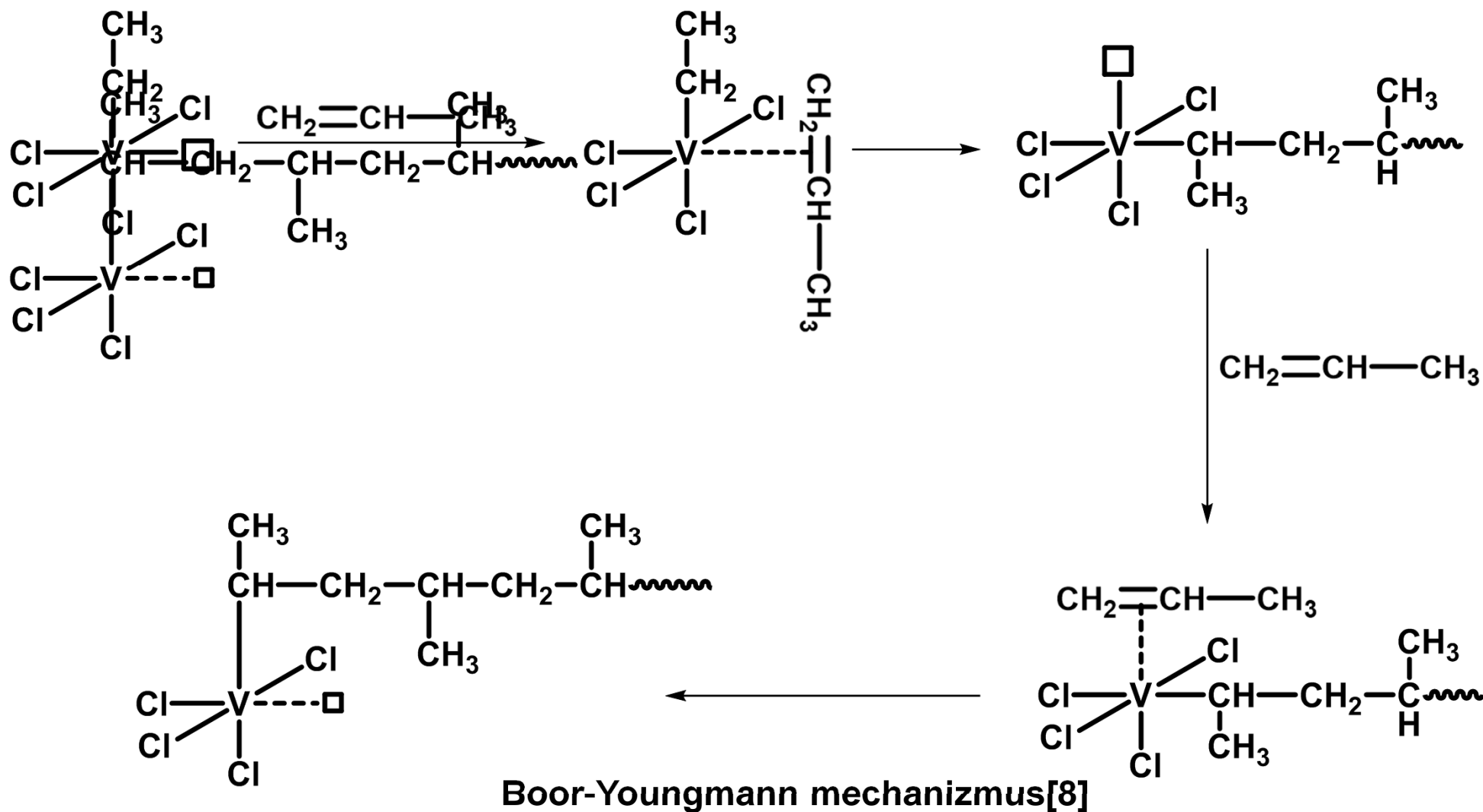
Az szindioszelektív koordinatív polimerizáció mechanizmusa



Az szindioszelektív koordinatív polimerizáció mechanizmusa



Az szindioszelektív koordinatív polimerizáció mechanizmusa



[8] Boor, J., Jr. and E. A. Youngman, **1966**, *J. Polym. Sci.*, A-1(4), 1861.

Összefoglalás

- A poliolefinek a világon a legnagyobb mennyiségben gyártott polimerek (a teljes termelés kb. 50%-a).
- A koordinatív polimerizáció ipari szempontból jelentős, a poliolefinek széleskörű használata miatt.
- Karl Ziegler és Giulio Natta – Nobel-díj - 1963

Koordinatív polimerizációval előállítható polietilének:

LLDPE (lineáris kis sűrűségű polietilén)

- hajlékony
- 100 °C körüli olvadáspont
- iparilag előnyösebb előállítás (alacsony T és p)
- finomhangolható szerkezet

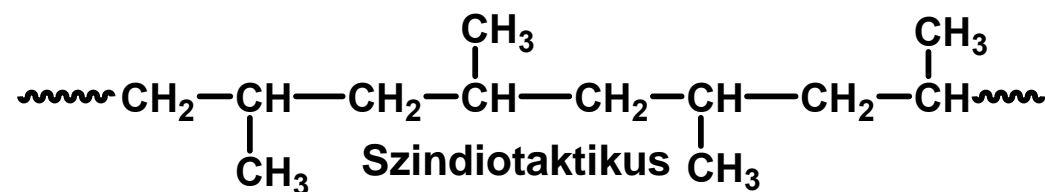
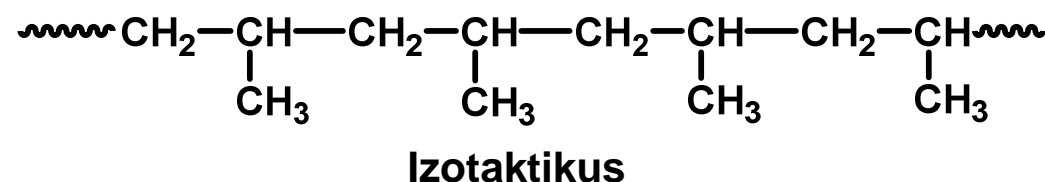
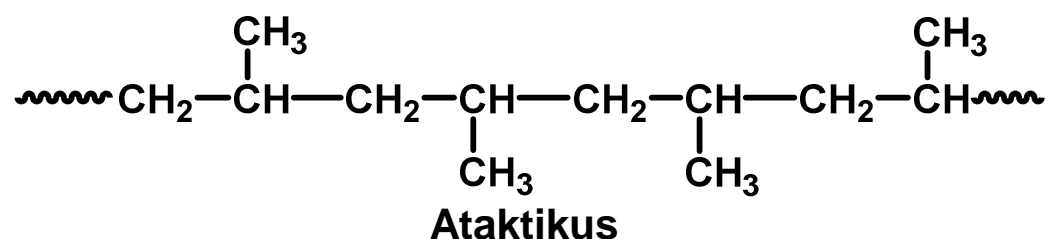
HDPE (nagy sűrűségű polietilén)

- kevés elágazás
- magasabb olvadáspont – sterilizálható

UHDPE (ultra nagy sűrűségű polietilén)

- kevés elágazás
- magas molekulatömeg (3 – 6 000 000 g/mol)
- nagy szakítószilárdság

A koordinatív polimerizációval kontrollálható a polipropilén térszerkezete:



Köszönöm a figyelmet!

Koordinatív polimerizáció

(kiegészítő diák)

Sármezey Bence

ELTE TTK Hevesy György Kémia Doktori Iskola
és

Polimer Kémiai és Fizikai Kutatócsoport
Anyag- és Környezetkémiai Intézet
Természettudományi Kutatóközpont



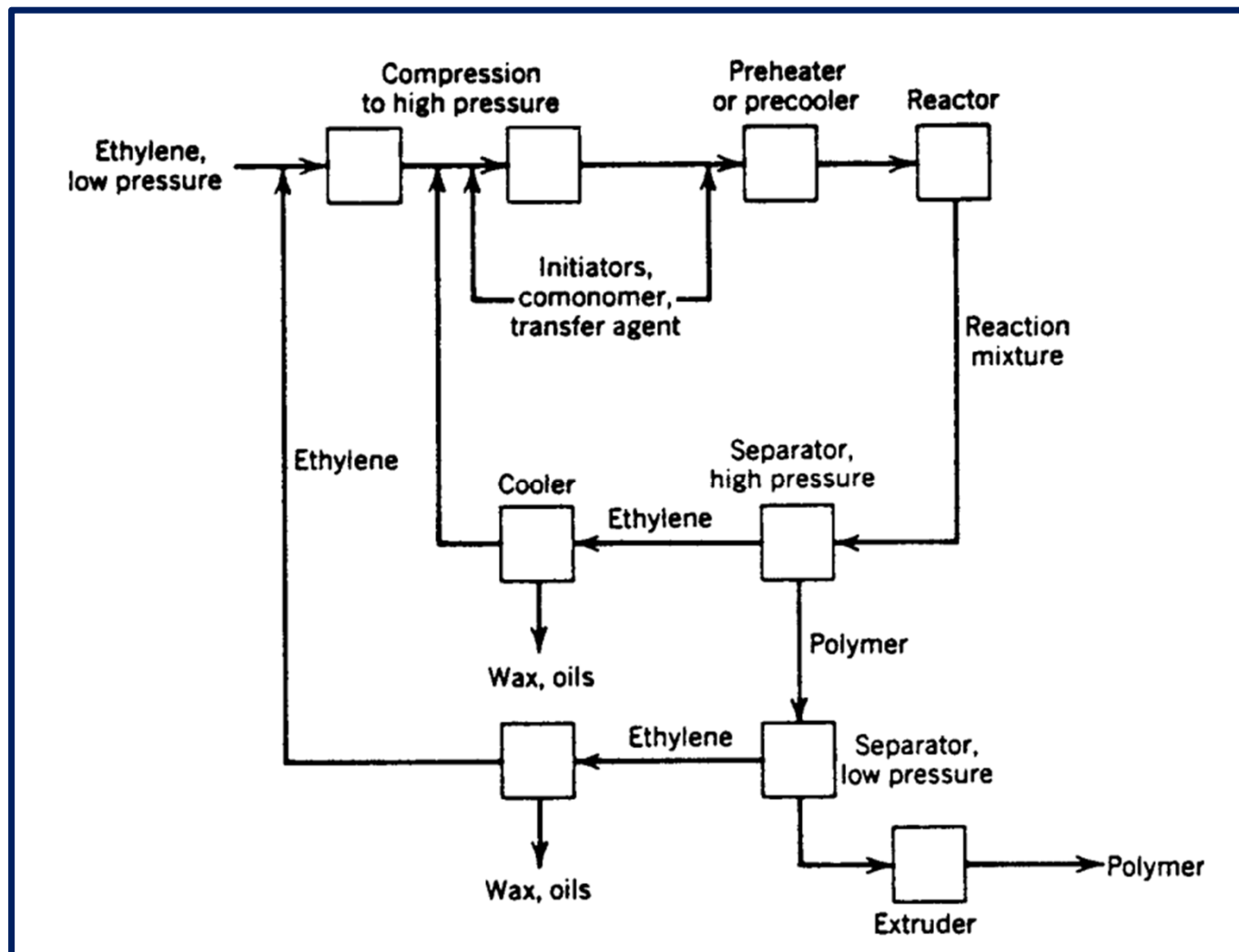
ttk

ANYAG- ÉS
KÖRNYEZETKÉMIAI
INTÉZET



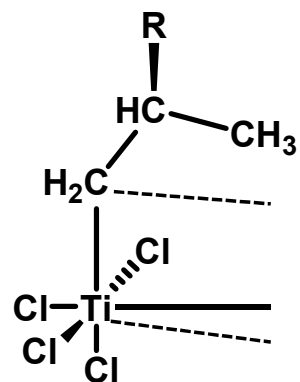
A poliolefinek – a kezdetek

Napjainkban:
180-350°C, 180-350 MPa

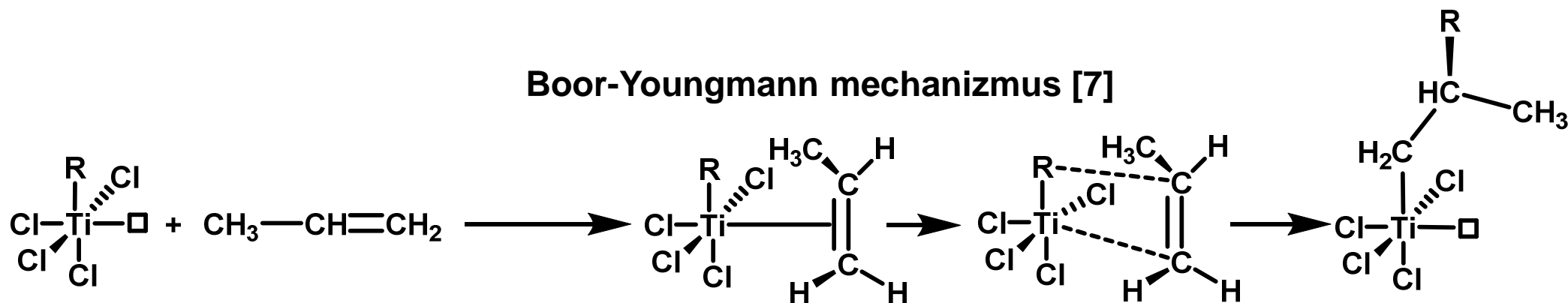


G. Odian, Principles of Polymerization negyedik kiadás, 2004 p.300

Az szindioszelektív koordinatív polimerizáció mechanizmusa

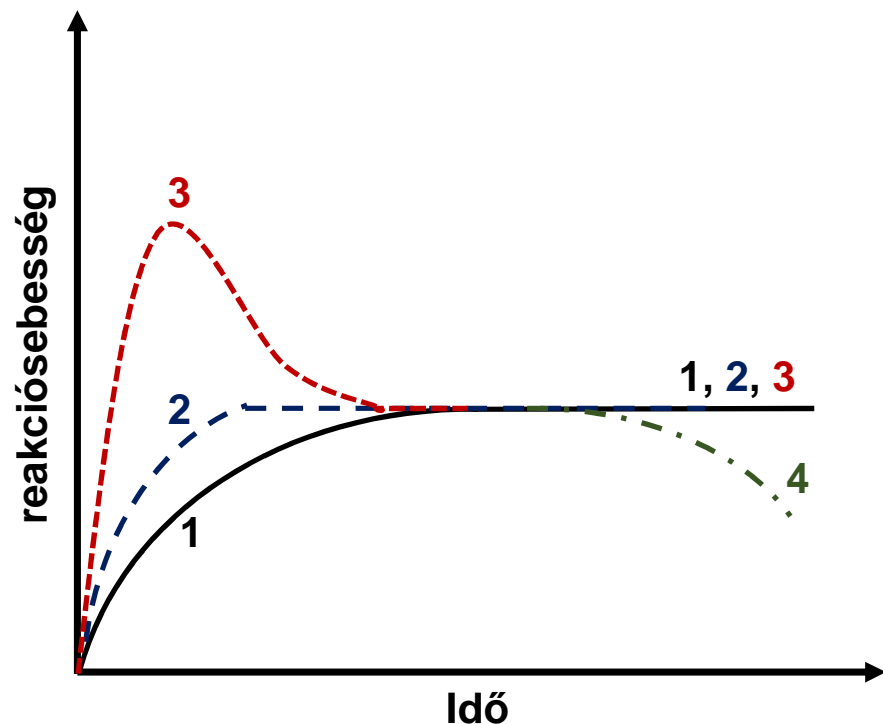


Boor-Youngmann mechanizmus [7]



[7] Arlmann, E. J.; Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, 3, 99.

A koordinatív polimerizáció kinetikája



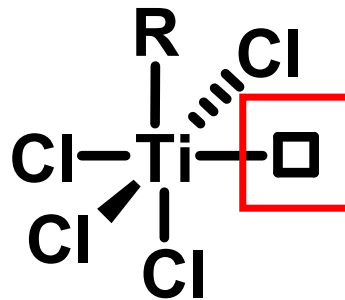
- 1) az átmenetifém részecske mérete relatíve nagy, a növekvő polimerláncok feldarabolják az aggregátumokat, nő a reakciósebesség
- 2) az átmenetifém katalizátort golyós malomban őrölve csökken a kezdeti méret, nő a reakciósebesség
- 3) különböző reaktivitású aktív centrumok esetén gyorsan nő a reakciósebesség, ami később visszaesik (elkerülhető a katalizátor előkészítésével)
- 4) termikus deaktiváció és a katalizátor redukciója esetén időben csökken a sebesség

A koordinatív polimerizáció kinetikája

A Ziegler-Natta polimerizációk egy részére alkalmazható a homogén kinetika:

$$R_p = k_p [C^*][M] \quad \text{ez esetben élő polimerizáció}$$

$[C^*]$: az aktív centrumok koncentrációja (mol/L)

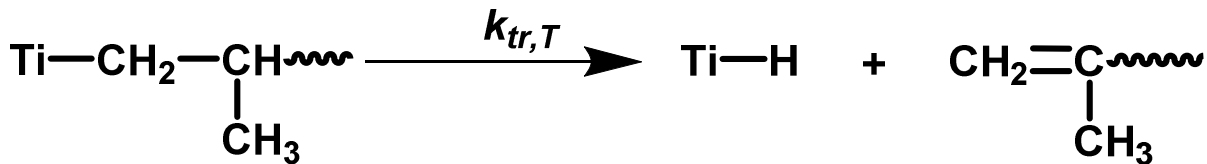


A koordinatív polimerizáció kinetikája

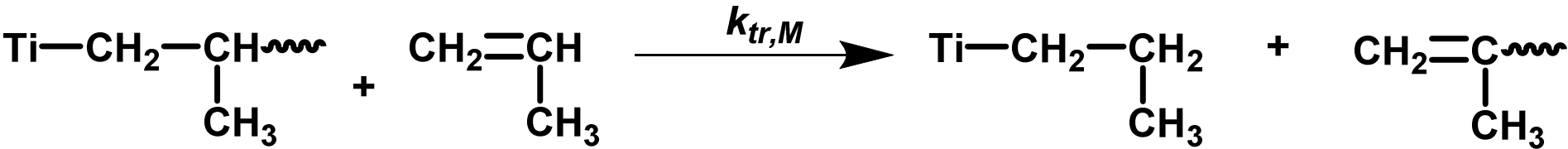
A Ziegler-Natta polimerizációk általában élő polimerizációra jellemző tulajdonságokat mutatnak, az aktív centrumok tekintetében, de nem minden esetben.

Az egyes láncokon különböző láncretörő lépések mehetnek végbe:

1a) β -hidrid transzfer az átmeneti fémre:

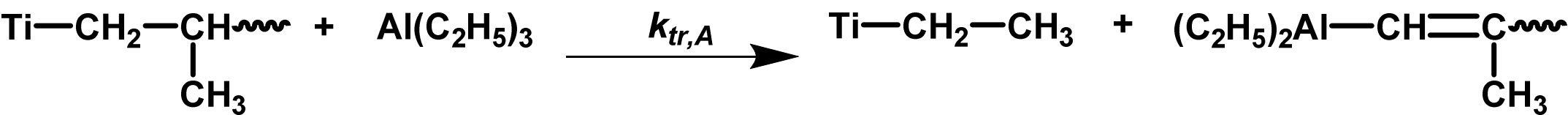


1b) β -hidrid transzfer a monomerre:



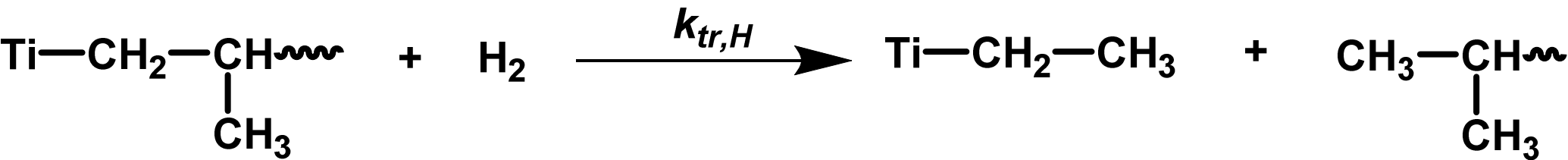
A koordinatív polimerizáció kinetikája

2) láncátadás fém alkil vegyületre:



Az alumíniumhoz kapcsolódó polimert elhidrolizálva izopropil végcsoporthoz juthatunk

3) láncátadás aktív hidrogénre:



A hidrogénre történő láncátadás befolyásolja a molekulatömeget és a polimerizáció sebességét is (általában lassítja az etilén polimerizációját míg gyorsítja a propilénét).

A koordinatív polimerizáció kinetikája – termináció és számátlag polimerizációfok

1a) β -hidrid transzfer az átmeneti fémre: $R_{tr,T} = [T][C^*]k_s$

1b) β -hidrid transzfer a monomerre: $R_{tr,M} = [M][C^*]k_{tr,M}$

2) láncátadás fém-alkil vegyületre: $R_{tr,A} = [A][C^*]k_{tr,A}$

3) láncátadás aktív hidrogénre: $R_{tr,H_2} = [H_2][C^*]k_{tr,H_2}$

ezek alapján a számátlag polimerizációfok:

$$\frac{1}{\overline{X_n}} = \frac{1}{k_p[M]t} + \frac{k_{tr,M}}{k_p} + \frac{k_{tr,T}[T]}{k_p[M]} + \frac{k_{tr,A}[A]}{k_p[M]} + \frac{k_{tr,H_2}[H_2]}{k_p[M]}$$

A koordinatív polimerizáció kinetikája

A legtöbb Ziegler-Natta polimerizáció heterogén rendszerben zajlik.

Heterogén kinetika alkalmazható csak!

Legyen Θ_A azon aktív centrumok aránya, amihez fém kapcsolódik, Θ_M pedig, amihez monomer.

$$\Theta_A = \frac{K_A[A]}{1 + K_A[A] + K_M[M]}$$

$$\Theta_M = \frac{K_M[M]}{1 + K_A[A] + K_M[M]}$$

[A]: a fémvegyület koncentrációja oldatban (mol/L)

[M]: a monomer koncentrációja oldatban (mol/L)

K_A és K_M adszorpciós koeficiens

így a polimerizáció sebessége:

$$R_p = k_p[C^*]\Theta_M$$

A koordinatív polimerizáció kinetikája

Az $R_p = k_p[C^*]\Theta_M$ sebességi egyenletbe behelyettesítve

az adszorpciós törteket:

$$R_p = \frac{k_p K_M [M] [C^*]}{1 + K_M [M] + K_A [A]}$$

Ha a fém és a monomer nem kompetívek az aktív centrumon:

$$K_A [A] = 0$$

$$R_p = \frac{k_p K_M [M] [C^*]}{1 + K_M [M]}$$

A koordinatív polimerizáció kinetikája – termináció és számátlag polimerizációfok

1a) β -hidrid transzfer az átmeneti fémre: $R_{tr,T} = \frac{[T][C^*]k_s}{1 + K_M[M]}$

1b) β -hidrid transzfer a monomerre: $R_{tr,M} = \frac{K_M[M][C^*]k_{tr,M}}{1 + K_M[M]}$

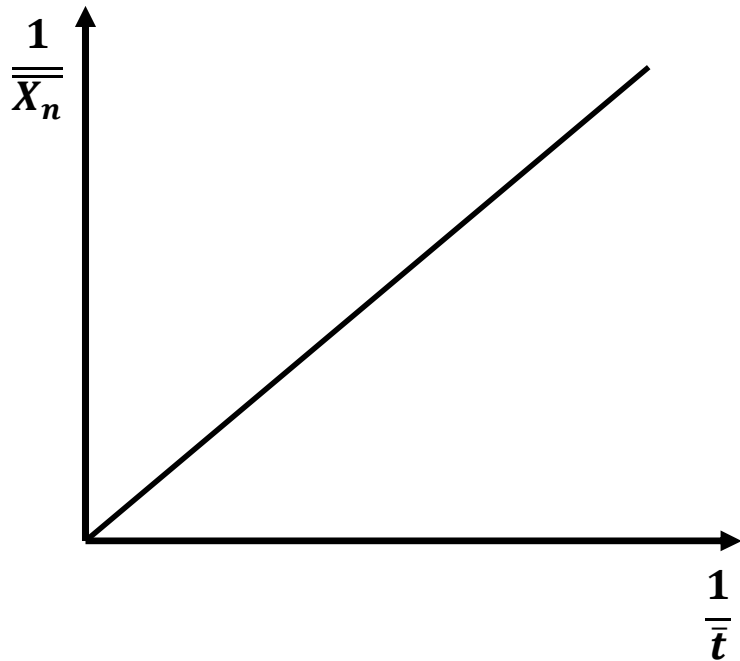
2) láncátadás fém alkil vegyületre: $R_{tr,A} = \frac{K_A[A][C^*]k_{tr,A}}{1 + K_M[M]}$

3) láncátadás aktív hidrogénre: $R_{tr,H_2} = \frac{[H_2][C^*]k_{tr,H_2}}{1 + K_M[M]}$

ezek alapján a számátlag polimerizációfok:

$$\frac{1}{\overline{X}_n} = \frac{1 + K_M[M]}{k_p[M]t} + \frac{k_{tr,M}}{k_p} + \frac{k_{tr,T}[T]}{k_p K_M[M]} + \frac{k_{tr,A}K_A[A]}{k_p K_M[M]} + \frac{k_{tr,H_2}[H_2]}{k_p K_M[M]}$$

A koordinatív polimerizáció kinetikája



$\frac{1}{\overline{X}_n}$ -t $\frac{1}{t}$ függvényében ábrázolva:

A meredekség megadja a k_p -t,

a tengelymetszet pedig a $\sum R_t$ -t.

a hőmérsékletet változtatva a meredekség változása megadja a láncnövekedés aktivációs energiáját (E_p)