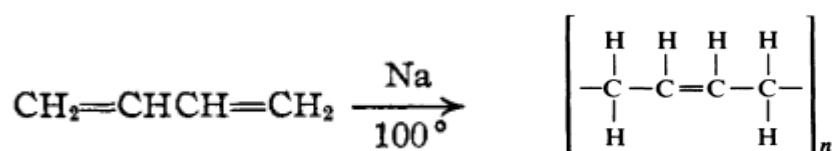


A polibutadién (előállítása reakcióegyenlettel, tulajdonságai, feldolgozása, alkalmazásai)

Történelmi áttekintés:

Polibutadiént először Sergei Vasilyevich Lebedev, orosz vegyész szintetizált 1910-ben. Az első világháborút követően a német I.G.Farben munkatársai 1928-ra egy iparilag is hasznosítható eljárást dolgoztak ki, amelyben a polibutadiént buta-1-3-diénből szintetizálták nátrium katalizátor segítségével. Az így kapott szintetikus gumit BuNa („Bu” mint butadién és „Na” mint nátrium) névre keresztelték.^{1,2,3,4}



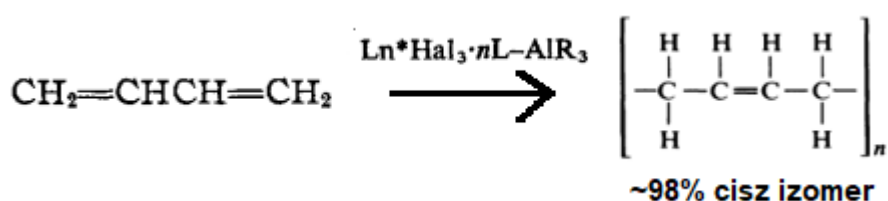
A folyamathoz szükséges butadiént kezdetben etanolból állították elő, de a későbbiekben már petroleumból nyerték ki.⁴ A német cég munkatársai arra is rájöttek, hogy a butadiént sztírollal együtt polimerizálva egy mechanikus tulajdonságait tekintve jóval kedvezőbb; jobb kopásálló, rugalmas anyagot, BuNa-S-t kaptak („S” mint sztírol). A Buna-S-t előszeretettel használják mai napig az autókerék gumik gyártásához.⁵

Az '50-es években, Ziegler és Natta felfedezési a különböző polimerizációs heterogén katalizátorok fejlesztésének területén új lendületet adtak a területnek. Nátrium helyett Ziegler-Natta katalizátorok használatával lehetségessé vált szinte csak cisz konformációjú polibutadién láncokat létrehozni, amelyek tulajdonságai szintén előnyösebbek az autókerék gumik gyártását illetően.^{1,6}

Hasonlóan a szinte csak cisz konformációjú polibutadiént tartalmazó láncokhoz, a szinte csak transz konformációjú, esetleg vinil- butadiént tartalmazó polimerláncok előállítása is lehetséges. A kapott polimerláncok sztereokémiai tulajdonságai a megfelelő katalizátor kiválasztásával befolyásolhatók.^{1,6} A különböző konformációjú butadién egységeket tartalmazó láncok mechanikai tulajdonságai eltérőek, így az egyes polibutadién típusokat más és más területen hasznosítják.¹

Előállítás:

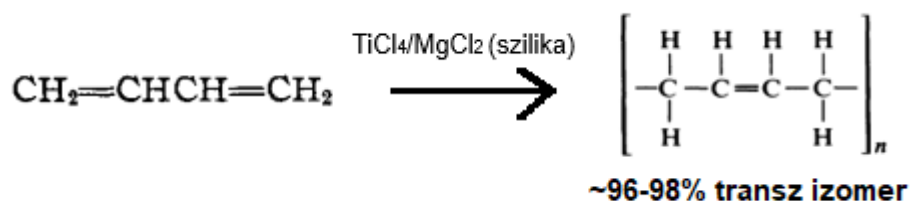
A napjainkban a magas *cisz*-butadién egységeket tartalmazó láncok szintézisére a lantanoida alapú katalizátor rendszerek szolgálnak. Ahogyan az alábbi egyenlet is mutatja, különböző fémorganikus lantanoida-vegyületeket (főleg neodímium) használnak, ahol „L” valamilyen elektronküldő ligandum, „Hal” valamilyen halogén „AlR₃” pedig valamilyen fémorganikus alumínium vegyületre/hidridre utal. Az eljárás nagy előnye, hogy monomerre és a használt katalizátorra nézve is elsőrendű, rendkívül sztereospecifikus módon megy végbe, illetve a kapott termék nem tartalmaz oldhatatlan polimer gél.^{2,3,7}



A lantanoida alapú katalizátor rendszereken kívül használnak különböző fémorganikus kobalt, titán, króm és vanádium (Ziegler-Natta) rendszereket is.²

Az ilyen jellegű koordinációs katalizátoroknál fontos kiemelni, hogy a fém centrumra helyezett ligandumok azok amik igazán befolyásolják a kapott termék sztereokémiai minőségét.² Így tehát a megfelelő ligandum kiválasztásával akár a majdnem csak *transz*-butadién egységeket tartalmazó láncok létrehozása is lehetséges.

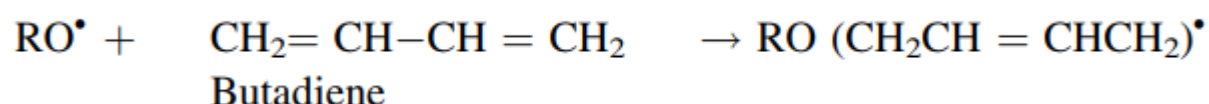
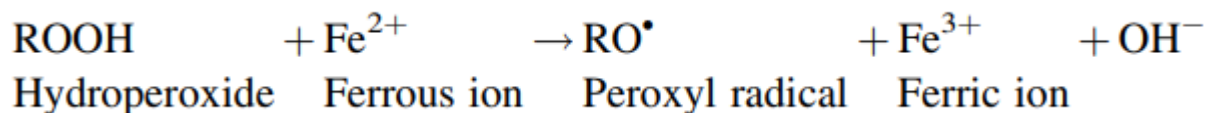
Az előzőekben látott homogén-katalizátor rendszereken kívül alkalmaznak heterogén katalizátor rendszereket. Magas *transz*-butadién tartalmú polimerek állíthatók elő például pentánban szuszpendált szilika-gél és TiCl₄/MgCl₂ komplex keverékével.⁸



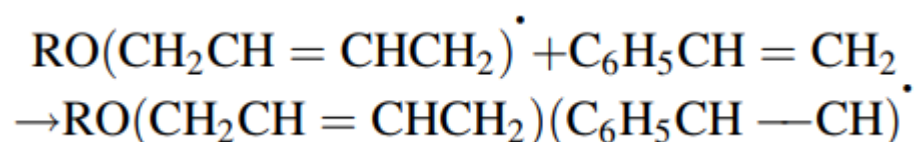
A polibutadién egy másik fontos származéka a sztírol-butadién kopolimerje, a korábban is említett BuNa-S vagy SBR. Ennek előállítására két módszert fejlesztettek ki; a polimerizációt vagy oldatban, vagy emulzióban hajtják végre.⁹

Az emulzióban végrehajtott gyökös polimerizáció lépéseit az alábbi ábrák szemléltetik:

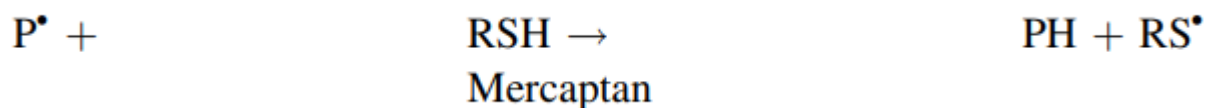
1. Iniciálás:



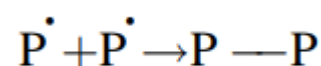
2. Láncnövekedés:



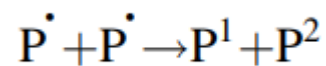
3. Láncátadás:



4. Lánczáródás rekombinációval:



vagy diszproporcióval:



Ahogy az ábrákból az kivehető, az iniciátor egy hidroperoxid, a láncátadások kivitelezéséhez pedig különböző alkil-merkaptánokat használnak. A merkaptánok szerepe az, hogy kontrollálják az átlag molekulatömeget. A reakciót általában 60-80%-os konverzióig viszik el. Ennek szerepe, hogy a visszamaradt iniciátor molekuláktól a polimerizáció befejezte előtt megszabaduljanak. A gyártási folyamat

részeként az iniciátor, a kiindulási anyagok és a láncátadásért felelős merkaptánokon kívül szappan-oldatot is adnak a rendszerhez, ami az emulzió létrehozásában vesz részt. Az emulziós módszerrel előállított butadién-sztirol kopolimert általában E-SBR-nek szokták nevezni. Az E-SBR-ben a sztirol és butadién egységek eloszlása teljesen random.⁹

Az oldatban végrehajtott polimerizáció anionos mechanizmusú, ezen folyamat előnye, hogy nincsenek spontán láncletörő lépések és a sztirol egységek beépülésének helye is szabályozható, tehát nem feltétlenül teljesen random eloszlású polimerláncokat kapunk. Így tehát blokk-kopolimer is előállítható.¹⁰ Az ezen módszerrel előállított gumit szokás S-SBR-nek nevezni.

Tulajdonságai, felhasználása:

1. Magas cisz-tartalmú polibutadién:

Strapabíró, elasztikus, magas a szakítószilárdsága és szakadási nyúlása és jól bírja az alacsony hőmérsékleteket is.^{11,12} A súrlódási együtthatója azonban alacsony, ezért általában valamilyen elasztomerrel keverve használják fel autókerék gumik gyártásához.¹

Ezen kívül használják még egyéb műanyagokhoz adva mechanikai tulajdonságok javítására.¹

2. Magas transz-tartalmú polibutadién:

Nem elasztikus, kristályos anyag. Sok felhasználása nincs, régen a golfabdák külső borítását készítették belőle.¹

3. E-SBR és S-SBR:

Az E-SBR jó kopásálló, elasztikus, nem töredezik, nem deformálódik hosszú időn át tartó mechanikai igénybevételtől sem, illetve vízálló is. Hátránya, hogy nem kimondottan jó hőálló és szerves oldószerek kárt tesznek benne. Szintén az autókerék gumi ipar használja fel, a világon gyártott autókerekek kb. 50%-a SBR-ből készül.^{5,9}

Az S-SBR-t, tehát az oldatban, anionos mechanizmussal előállított, nem random eloszlású butadién-sztirol blokk-kopolimereket a gumiipar helyett főleg a műanyagipar hasznosítja.¹⁰

Irodalomjegyzék:

1. Wikipédia: <https://en.wikipedia.org/wiki/Polybutadiene> (2024.04.24)
2. Ross, R. M. (1949). The Effect of Heat and Sodium Sand upon Sodium Polybutadiene. *Journal of the American Chemical Society*, 71(3), 1130–1131. doi:10.1021/ja01171a524
3. Morton, M. (1987). Introduction to Polymer Science. *Rubber Technology*, 1–19. doi:10.1007/978-1-4615-7823-9_1
4. M. J. Felton - Oil products, from feedstocks to plastics, created the modern world
5. Wikipédia: <https://en.wikipedia.org/wiki/Styrene-butadiene> (2024.04.24)
6. Burford, R. P. (1982). Polymerization of Butadiene Using Ziegler-Natta Catalysts—Recent Developments. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, 17(1), 123–139. doi:10.1080/00222338208056471
7. Pires, N. M. T., Coutinho, F. M. B., & Costa, M. A. S. (2004). Synthesis and characterization of high cis-polybutadiene: influence of monomer concentration and reaction temperature. *European Polymer Journal*, 40(11), 2599–2603. doi:10.1016/j.eurpolymj.2004.05.021
8. Antipov, E., Podolsky, Y., Platé, N., Stamm, M., & Fischer, E. W. (1998). Structure of trans-1,4-polybutadiene synthesized with a new catalyst system. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 37(4), 431–450. doi:10.1080/00222349808220485
9. Obrecht, W., Lambert, J.-P., Happ, M., Oppenheimer-Stix, C., Dunn, J., & Krüger, R. (2011). Rubber, 4. Emulsion Rubbers. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. doi:10.1002/14356007.o23_o01
10. Brandt, H.-D., Nentwig, W., Rooney, N., LaFlair, R. T., Wolf, U. U., Duffy, J., ... Glander, S. (2011). Rubber, 5. Solution Rubbers. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. doi:10.1002/14356007.o23_o02
11. POLITECNICO DI MILANO - Study of the mechanical behavior of high cis-polybutadiene rubber: structure to property correlation
12. Sibur International: <https://sibur-int.com/product/rubber/catalog/item395.php>