

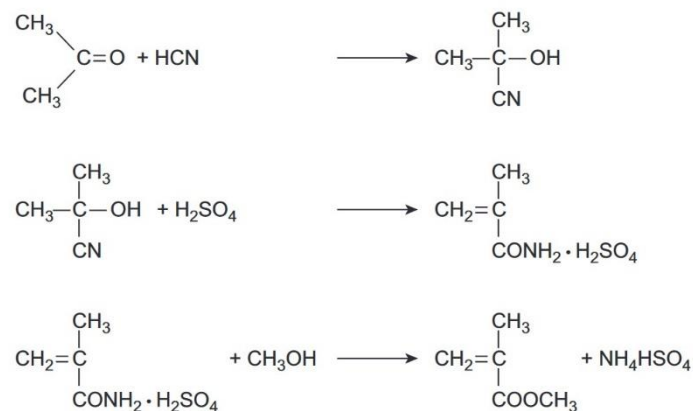
11. Poli(metil-metakrilát) (Plexi) és poli(alkil-metakrilát)ok (előállításuk reakcióegyenletekkel, tulajdonságaik, feldolgozásuk és alkalmazásaik)

A poli(metil-metakrilát) (PMMA) a kereskedelmi forgalomban az akrilpolimerek legfontosabb tagja, amelyek szerkezetileg az akrilsav származékainak tekinthetők. A családba tartozik egy sor poliakrilát, polimetakrilát és a fontos szálképző polimer, a poliakrilnitril. 1930-ban az angliai Hill és a német Bauer egymástól függetlenül állította elő a PMMA-t, és azt tapasztalták, hogy az egy merev, átlátszó polimer, amely potenciálisan hasznos lehet repülőgépek üvegezéséhez. Első széleskörű felhasználását is itt szerezte, a második világháborúban a bombázók pilótafülkéjét, illetve gépágyúállásait az akkor újdonságnak számító műanyaggal „üvegezték be”.¹

Az iparban szokás a különböző műanyagoknak marketing nevet adni. PMMA-t is több nagy vállalat gyárt. A kereskedelmi forgalomban kapható PMMA lemezek például a Perspex (Lucite International), az Acrylite (Evonik), az Altuglas és a Plexiglas (Arkema) névre is hallgathatnak. A Plexiglas reklámnév elterjedéséből alakult ki Magyarországon a „plexi” kifejezés, ami a Poli(metil-metakrilát)-ot takarja.

A monomer előállítása:

A monomer előállításának három fő útvonala van. Az első utat az John Crawford fejlesztette ki, aki acetontól állította elő a monomert.² Ez a jelenleg világszerte leggyakrabban használt módszer, amelyet általában ACH-eljárásnak neveznek. Az acetont először hidrogén-cianiddal reagáltatják, amely az akrilnitril gyártásának mellékterméke, így aceton-cianohidrin keletkezik. A cianohidrint ezután 98%-os



1. Ábra: MMA előállítási módja ACH eljárással

kénsavval kezelik hűtött hidrolízis üstben, metakrilamid-szulfátot kapva. A szulfátot nem különítik el a reakcióelegyből, hanem folyamatosan reagáltatják metanollal. A köztitermék, amely a korai polimerizáció megakadályozása érdekében inhibitorokat tartalmazhat, ezután egy elválasztó oszlopba kerül, amely elválasztja a metil-metakrilátot (MMA) a melléktermékektől. Az MMA-t ezt követően további desztillációval tisztítják meg. A legtöbb előrelépés ebben az eljárásban a kénsav újrahasznosításának hatékonyságából származik.³

Mivel a HCN - különösen Japánban - csak korlátozottan áll rendelkezésre, egy második útvonalat dolgoztak ki, amely a C₄ intermedierek oxidációját foglalja magában. Ez a Crawford által kifejlesztett régebbi útvonalat váltja fel. Az egyik fontos eljárás az izobutilén vagy t-butilalkohol kétlépcsős oxidációján alapul, amelynek során metakrilsav keletkezik, amelyet aztán leválasztanak és észteresítenek.⁴

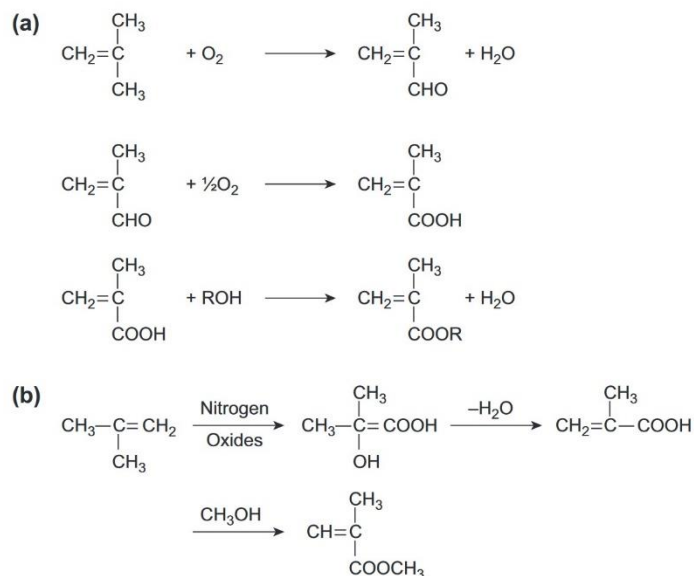
A két előző eljárási mód fő problémája a nyersanyagok elérhetősége, a magas energiaigény, valamint az a tény, hogy a folyamatnak két különálló szakasza van. Az 1990-es évek végén a Lucite International egy alternatív módszert talált a monomer előállítására. Az „Alpha” eljárás olyan technológiai újítás, amely lehetővé teszi az MMA előállítását egy lépéses eljárással, könnyen hozzáférhető nyersanyagok, etilén, szén-monoxid, metanol és formaldehid felhasználásával.⁵

Polimerizáció:

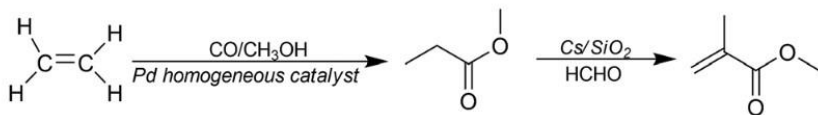
Az MMA könnyen polimerizálódik, és ez a hatás megfigyelhető a monomerek nem gátolt mintáiban a tárolás során. A kereskedelmi gyakorlatban a monomerhez legfeljebb 0,10% inhibitort, például hidrokinont adnak, amelyet a polimerizáció előtt eltávolítanak. A kereskedelemben peroxidokat alkalmazó gyökös polimerizációs technikákat alkalmaznak 100 °C-ig terjedő hőmérsékleten. Az oxigén jelenléte a rendszerben befolyásolja a reakció sebességét és a termékek jellegét, mivel mellékreakcióban metakrilát-peroxidok képződnek, ezért az általános gyakorlat szerint a polimerizációt oxigén hiányában végzik. Az iparban PMMA-t kétféle eljárással, tömbpolimerizációval, illetve szuszpenziós polimerizációval dolgoznak fel.

Tulajdonságai:

A plexi egy tiszta, színtelen polimer, amelynek üvegesedési hőmérséklete 100 °C és 130 °C között van, sűrűsége szobahőmérsékleten 1,23 g/cm³.⁶ A PMMA azon



2. Ábra: MMA előállítási módja oxidációs módszerrel

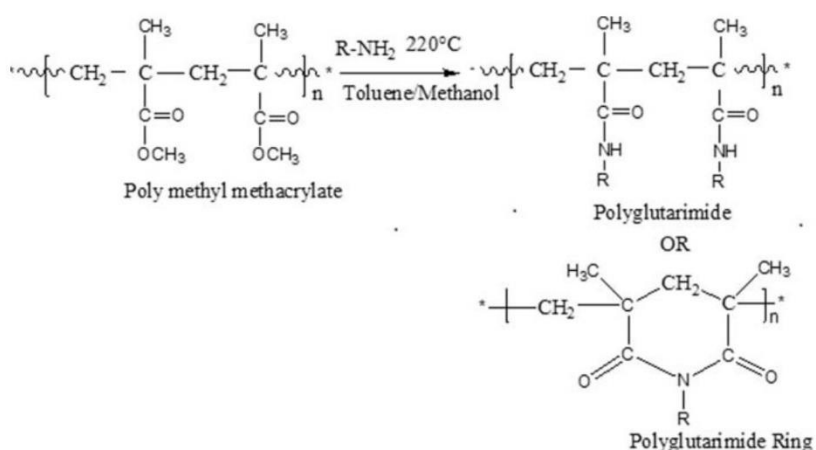


3. Ábra: „Alpha” eljárás

polimerek közé tartozik, amelyek nagy ellenálló képességgel rendelkeznek a napsugárzással szemben, mivel az UV-sugárzás hatására is csak kis mértékben változik. Nagyon jó hőstabilitással rendelkezik, és ismert, hogy akár 100 °C -os és -70 °C -os hőmérsékletet is kibír. Nagyon jó optikai tulajdonságokkal is rendelkezik, és jó mértékben kompatibilis az emberi szövetekkel. Ez utóbbi tulajdonsága alkalmassá teszi orvosi felhasználásra. A PMMA olajokkal, illetve híg savakkal szemben ellenálló, viszont a laborban gyakran használt oldószerekben, például toluol, benzol, aceton, THF, könnyen oldódik.⁷

A metil-metakrilát enyhén irritálja a bőrt és a nyálkahártyát, belégzésekor gőzei narkotikus hatásúak. Tüdőödémiaát is okozhat. A polimerpor allergiás reakciót válthat ki.⁸

A PMMA, mint makromolekula képes reagálni primer aminokkal a polimer metoxicsoportjánál. A szintézist a PMMA-t toluol és metanol (9:1 arányú) oldószerkeverékben való feloldásával valósították meg, majd ezt követően különböző primer aminokkal 200 °C -on 3 órán keresztül reagáltatták őket. A kiindulási amintól függően a végtermék különböző poli(glutaramid) származékok.⁹



4. Ábra: PMMA reakciója primer aminokkal

Felhasználási módok:

A PMMA az ortopédiai sebészet egyik legelterjedtebb polimere. Központi szerepet játszik a teljes ízületpótlás sikerében, ahol viszkózus folyadék formájában kerül felhasználásra. Természetesen ezek a mesterséges ízületek és csontok nem teljesen hibátlanok, csak utánózni tudják szöveteink tulajdonságait.

Egy másik sokat kutatott orvosi felhasználás az antibiotikumok bejuttatása a protézisekbe polimer hordozók által. Az ilyen típusú beavatkozások Nyugat-Európában, Skandináviában, illetve az Egyesült Államokban népszerű. Azonban az antibiotikumok felszívódása közel sem teljes, ezzel mind a mai napig foglalkoznak kutatók.¹⁰

Az ortopédia mellett a fogászat is előszeretettel alkalmazza ezt az anyagot, mint fogsorok és fogszabályzó készülékek alapanyaga.¹¹

Szerves laboratóriumokban elterjedt kromatográfiás módszer az oszlopkromatográfia. Ezeknél az eljárásoknál szilárd fázisként általában szervetlen anyagot (pl.: SiO_2) alkalmaznak. Azonban ezen anyagok hátrányai miatt sokan megpróbálják helyettesíteni őket természetes, illetve szintetikus polimerekkel. Ezen polimerek között kiemelkedő helyet foglal el a PMMA.¹²

A PMMA az optikában is jelentős. Jó napfénytűrése, olcsósága, jó törésmutatója, illetve tartóssága miatt kiválóan használható az iparban, természettudományban és csillagászatban.

A Poli(metil-metakrilát) további felhasználási területei: nanotechnológia, napelem technológiák, különböző szenzorok és polimer vezetők előállítása.

Természetesen ennek a polimernek a legismertebb felhasználási területe a plexiüveg, hiszen olcsó, könnyen szállítható, viszonylag tartós, igénytelen, és könnyű kicserélni.

További poli(alkil-metakrilátok)

A PMMA mellett a poli(etil-metakrilát) és poli(butil-metakrilát) felhasználása teljes mértékben eltörpül. A fő felhasználási területe ezeknek az anyagoknak nem más, mint keverékanyag a PMMA-hoz, hogy bizonyos mechanikai tulajdonságait megváltoztathassuk velük.¹³

A poli(propil-metakrilát) (PPMA) fő felhasználási módja, hogy a tengervíznek kitett alumíniumot bevonjuk egy PPMA-szilikát keverékkel, ezáltal korrózióállóvá téve a fémet.¹⁴

A hosszabb szénláncú poli(alkil-metakrilátok), főleg a PMMA gyártása során kerülnek felhasználásra, mint keverékanyagok, illetve potenciális antibiotikumi hordozószerepüket is vizsgálják.¹⁵

Irodalomjegyzék:

- (1) Mosley, A. P. Chapter 16 - Acrylic Plastics. In *Brydson's Plastics Materials (Eighth Edition)*; Gilbert, M., Ed.; Butterworth-Heinemann, 2017; pp 441–456.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00016-5>.
- (2) Wells, A. *John Crawford*. The Plastics Historical Society.
https://plastiquarian.com/?page_id=14248 (accessed 2024-04-20).

- (3) Salkind, M.; Riddle, E. H.; Keefer, R. W. Acrylates Methacrylates. Raw Materials, Intermediates, Plant Integration. *Ind. Eng. Chem.* **1959**, 51 (10), 1232–1238. <https://doi.org/10.1021/ie50598a021>.
- (4) Wilczynski, R.; Jerrick Juliette, J. Methacrylic Acid and Derivatives. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons, Ltd, 2003. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1305200807181519.a01.pub2>.
- (5) Mahboub, M. J. D.; Dubois, J.-L.; Cavani, F.; Rostamizadeh, M.; Patience, G. S. Catalysis for the Synthesis of Methacrylic Acid and Methyl Methacrylate. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47 (20), 7703–7738. <https://doi.org/10.1039/C8CS00117K>.
- (6) D. W. van Krevelen; Klaas te Nijenhuis. *Properties of Polymers - 4th Edition* |; Elsevier Science: Amsterdam, 2009.
- (7) Ali, U.; Karim, K. J. Bt. A.; Buang, N. A. A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA). *Polym. Rev.* **2015**, 55 (4), 678–705. <https://doi.org/10.1080/15583724.2015.1031377>.
- (8) Farkas Ferenc. *A Műanyagok és a Környezet*; Akadémiai Kiadó: Budapest, 2000.
- (9) Choi, H. W.; Chin, I.; Lee, Y. C. Conversion of Poly(Methyl Methacrylate) to Polyglutarimide. *Korea Polym. J.* **1995**, 76–81.
- (10) Webb, J. C. J.; Spencer, R. F. The Role of Polymethylmethacrylate Bone Cement in Modern Orthopaedic Surgery. *J. Bone Joint Surg. Br.* **2007**, 89-B (7), 851–857. <https://doi.org/10.1302/0301-620X.89B7.19148>.
- (11) Gautam, R.; Singh, R. D.; Sharma, V. P.; Siddhartha, R.; Chand, P.; Kumar, R. Biocompatibility of Polymethylmethacrylate Resins Used in Dentistry. *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* **2012**, 100B (5), 1444–1450. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.32673>.
- (12) Silveira, K. F.; Yoshida, I. V. P.; Nunes, S. P. Phase Separation in PMMA/Silica Sol-Gel Systems. *Polymer* **1995**, 36 (7), 1425–1434. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)95921-M](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)95921-M).
- (13) Johnson, J. A.; Jones, D. W. The Mechanical Properties of PMMA and Its Copolymers with Ethyl Methacrylate and Butyl Methacrylate. *J. Mater. Sci.* **1994**, 29 (4), 870–876. <https://doi.org/10.1007/BF00351404>.
- (14) Xavier, J. R. Improvement of Mechanical and Anticorrosion Coating Properties in Conducting Polymer Poly(Propyl Methacrylate) Embedded with Silane Functionalized Silica Nanoparticles. *Silicon* **2021**, 13 (10), 3291–3305. <https://doi.org/10.1007/s12633-020-00679-9>.
- (15) Cho, J. C.; Cheng, G.; Feng, D.; Faust, R.; Richard, R.; Schwarz, M.; Chan, K.; Boden, M. Synthesis, Characterization, Properties, and Drug Release of Poly(Alkyl Methacrylate-b-Isobutylene-b-Alkyl Methacrylate). *Biomacromolecules* **2007**, 8 (7), 2336–2336. <https://doi.org/10.1021/bm7005642>.