

A!

Aalto-yliopisto
Kemian tekniikan
korkeakoulu

Polymeerit: Polymerointimekanismit

CHEM-C2400 Materiaalit sidoksesta rakenteeseen

Sami Lipponen

Polymeerit kandidututkinnon pääainekursseilla

- **C2400 Materiaalit sidoksesta rakenteeseen**
 - Polymerointimekanismit
 - Polymeerimolekyylin rakenteet
 - Sidokset ja vuorovaikutukset
 - Kiteisyys ja amorfisuus
 - Spektroskopiset menetelmät (NMR, FTIR) rakenteen tutkimisessa
- **C2410 Materiaalit rakenteesta ominaisuuksiin**
 - Mekaaniset ominaisuudet + mittaaminen
 - Termiset ominaisuudet + mittaaminen
 - Sähköiset ominaisuudet + mittaaminen
 - Polymeerin hajoaminen

Polymeerit kandidutkinnon pääainekursseilla

- **C2420 Materials performance**
 - Kestomuovit
 - Kertamuovit
 - Elastomeerit
 - Lisäaineet polymeereissä
- **C2110 Materiaalitekniikan teolliset prosessit**
 - Polymeerien elinkaari
 - Polymeerien teollinen valmistaminen
 - Polymeerin työstö

Polymeerit Aalto CHEM Master-ohjelmissa

Fiber and Polymer Engineering

- Mahdollisuus erikoistua polymeeritekologiaan

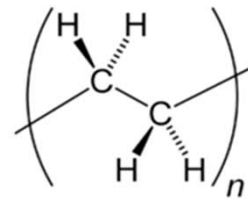
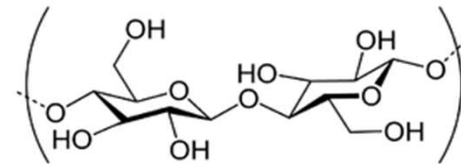
Functional materials Chemical Engineering Life Sciences

- Kursseja polymeereistä

Mistä löytyy/miten syntyy polymeereja?

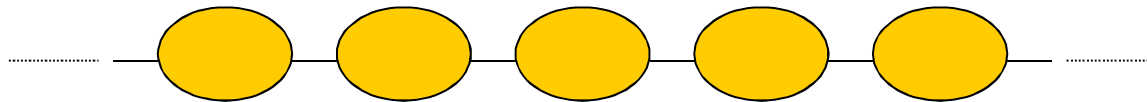
Mistä löytyy/miten syntyy polymeereja?

- Luonnossa
 - selluloosa, tärkkelys, proteiinit, DNA...
- Modifioidut luonnonpolymeerit
 - Esim. selluloosa-asetaatti
- Synteettisesti
 - Runkorakenne hiilimolekyyleistä



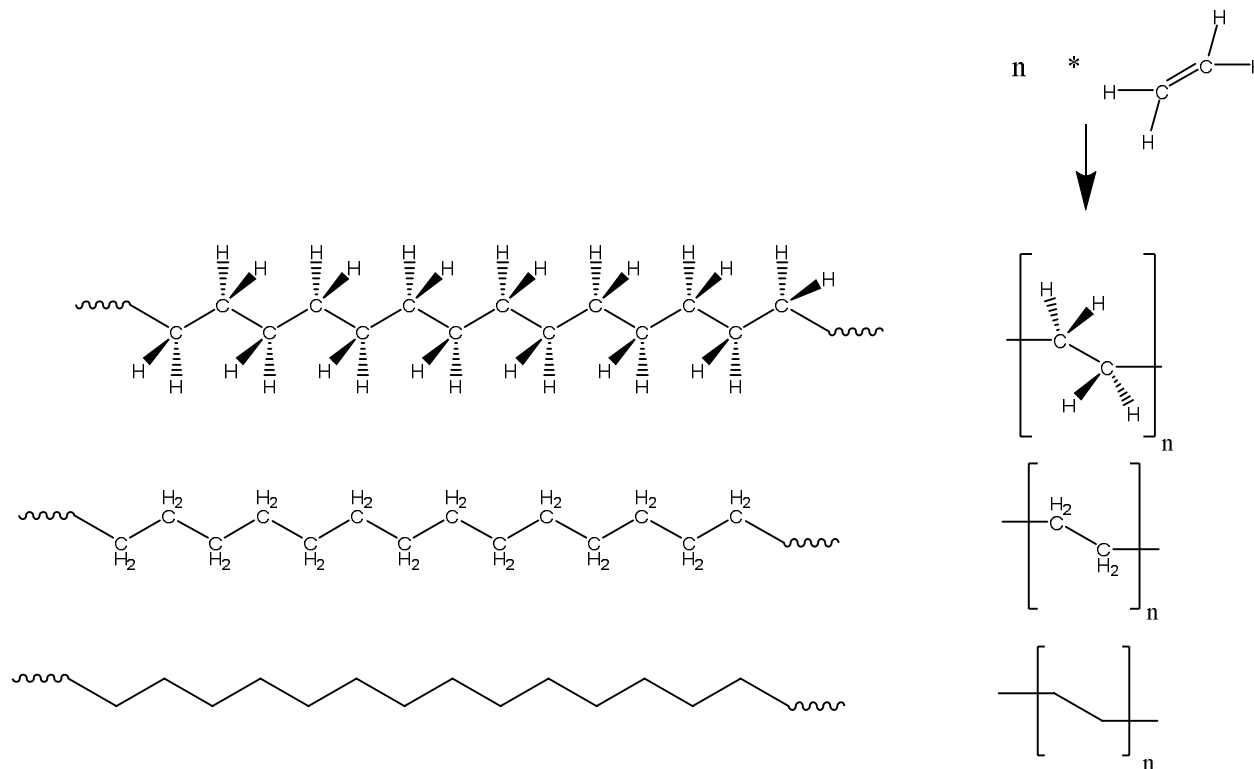
Polymeerin määritelmä

- Polymeeri on makromolekyyli joka koostuu useasta toistuvasta yksiköstä



- Yksi toistuva yksikkö = monomeeri
- 2 toistuvaa yksikköä = dimeeri
- <100 toistuvaa yksikköä = oligomeeri
- >100 toistuvaa yksikköä = polymeeri

Polymeerirakenteen esittäminen



Kertausta CHEM-A1410

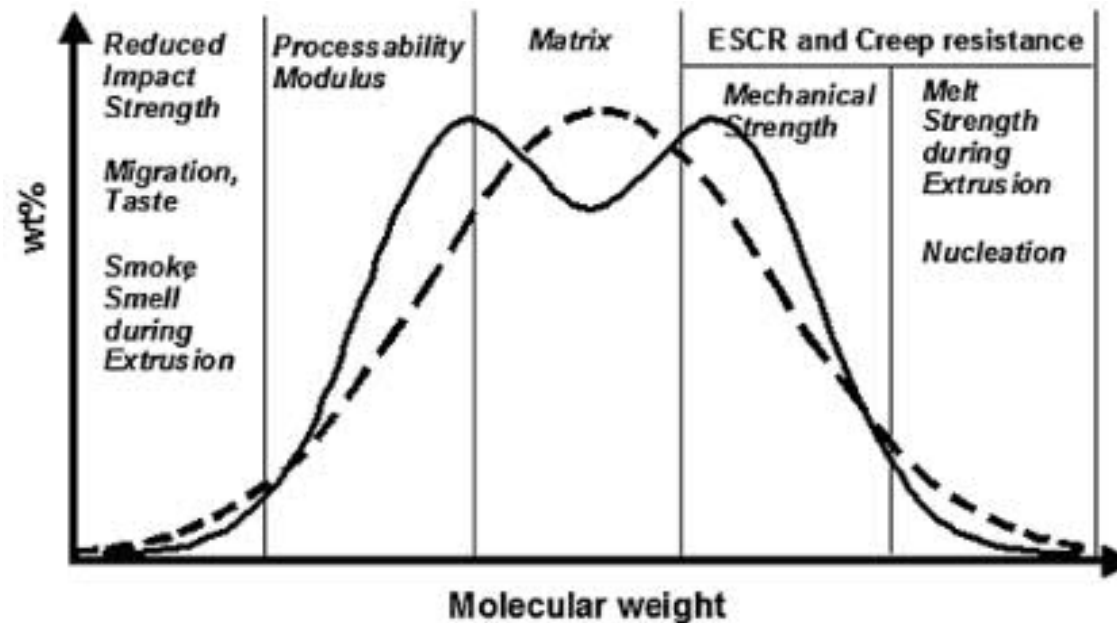
Polymeerimolekyylien rakenteelliset erityispiirteet

- Molekyylin koko
- Molekyylien kokojakauma (moolimassajakauma)
- Molekyylin muoto
 - lineaarinen vs. haaroittunut
 - taktisuus
- Molekyylin arkkitehtuuri (kerta vs. kestopuovi)
- Molekyylin koostumus: yksi vs. useampi monomeerityyppi

Molekyylin koko

Toistuvia eteeni yksiköitä	Moolimassa, g/mol	Pehmenemis- lämpötila, °C	Olomuoto (25°C)
1	28	-169	Kaasu
6	179	-12	Neste
35	1000	37	Rasvamainen
140	4000	93	Vahamainen
250	7000	98	Kova vaha
430	12000	104	Kova muovi
750	21000	110	Kova muovi
1350	38000	112	Kova muovi

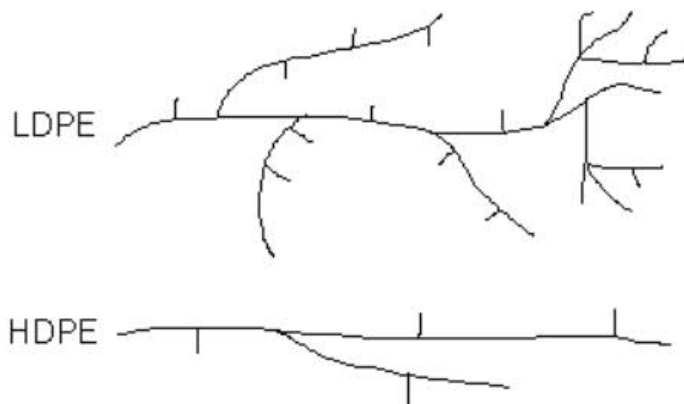
Molekyylien kokojakauma: Moolimassajakauma



Kuva: Designing Polymer Properties: Markus Gahleitner and John R. Severn
https://application.wiley-vch.de/books/sample/3527317821_c01.pdf

Molekyylin muoto; polyeteenin haarautuneisuus

- Polyeteenin rakenne harvoin täysin lineaarinen. Reaktio-olosuhteilla voidaan vaikuttaa haarautuneisuuteen

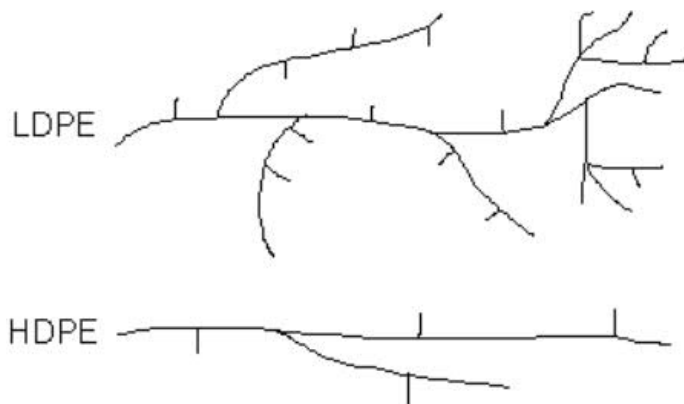


LDPE:
Radikaali-polymerointi 200 ° C / 2000 bar

HDPE:
Koordinaatio-polymerointi 50-100 ° C / 1-10 bar

Molekyylin muoto; polyeteenin haarautuneisuus

- Miksi tänä päivänä vielä 20% valmistetusta PE:stä on LDPE:tä?



LDPE:
Radikaali-polymerointi 200 ° C / 2000 bar

HDPE:
Koordinaatio-polymerointi 50-100 ° C / 1-10 bar

Molekyylin muoto; polyeteenin haarautuneisuus

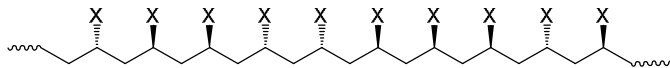
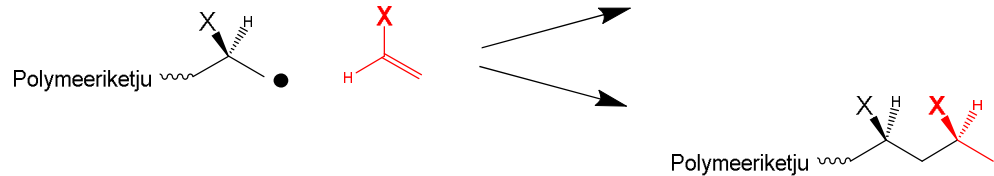
- LDPE vs. HDPE:

LDPE:n haaroittunut rakenne antaa materiaalille sulalujuutta (sulatilassa molekyyliketjut kietoutuneet toisiinsa). Em.

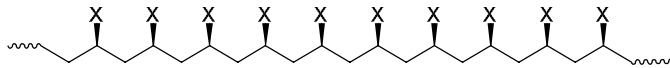
ominaisuutta tarvitaan kun tehdään putkia, kalvoja, päällysteitä.

Molekyylin muoto; taktisuus

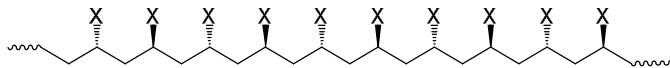
- Eteeniä isommat molekyylit, ns. prokiraaliset monomeerit (esim **propeeni** $X=CH_3$, **styreeni** $X=C_6H_5$) voivat liittyä kasvavaan polymeeriketjuun kahdella eri tavalla.



Ataktinen rakenne



Isotaktinen rakenne



Syndiotaktinen rakenne

Molekyylin koostumus: Kopolymeeri

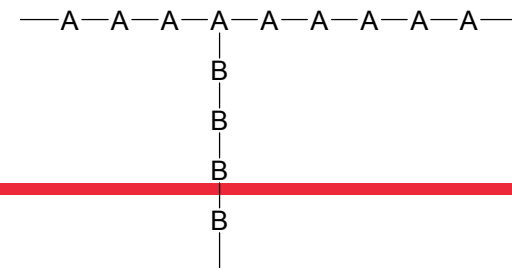
- Polymeerimolekyyli koostuu 2:sta (A ja B) tai useammasta erilaista monomeeristä-> kopolymeeri
- Hyvin monia rakennevaihtoehtoja, yleisimmät

co-, eli satunnaiskopolymeeri (A-A-A-B-A-A-A)

b-, eli blokki-kopolymeeri (-A-A-A-B-B-B-B-A-A-A-)

alt-, eli alternating-kopolymeeri (-A-B-A-B-A-B-A-B-)

g- (graft), eli oksas-kopolymeeri



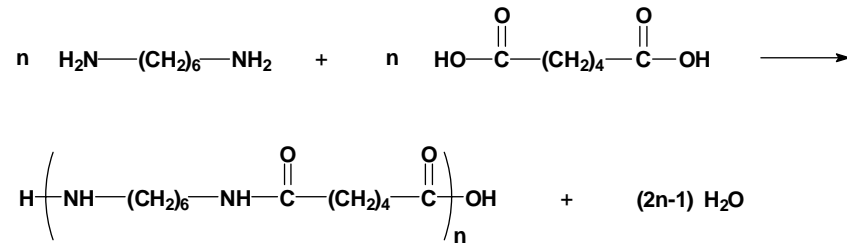
CHEM-C2400; Polymeerit, luentojen sisältö

- Polymerointimekanismit
- Polymeerien rakennehierarkiat
- Polymeerimolekyylien väliset vuorovaikutukset
- Polymeerimolekyylien järjestäytyminen
- Polymeerien analysointi

Polymeerit sidoksista rakenteisiin

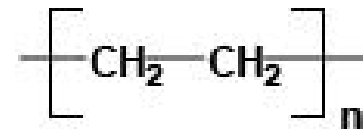
Monomeeristä polymeriksi

Polyamidi 66 valmistusreaktio



Polyeteeni, PE

$n \times$

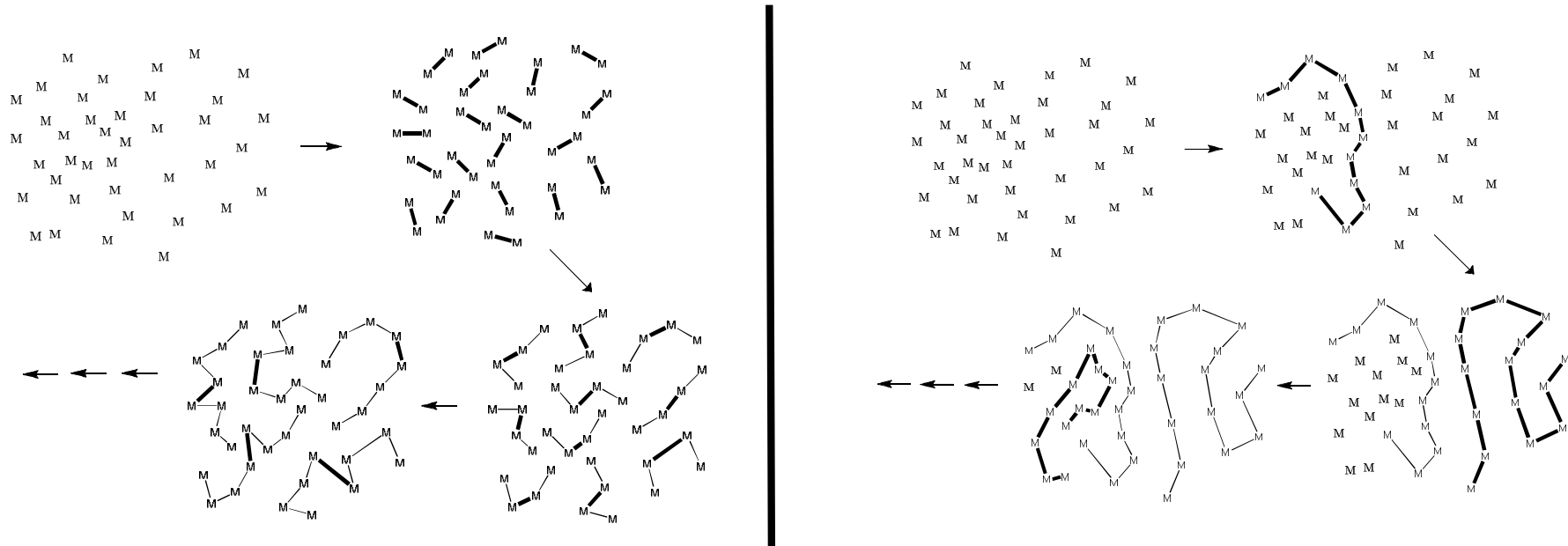


Mutta miten polymeeri oikeasti syntyy?

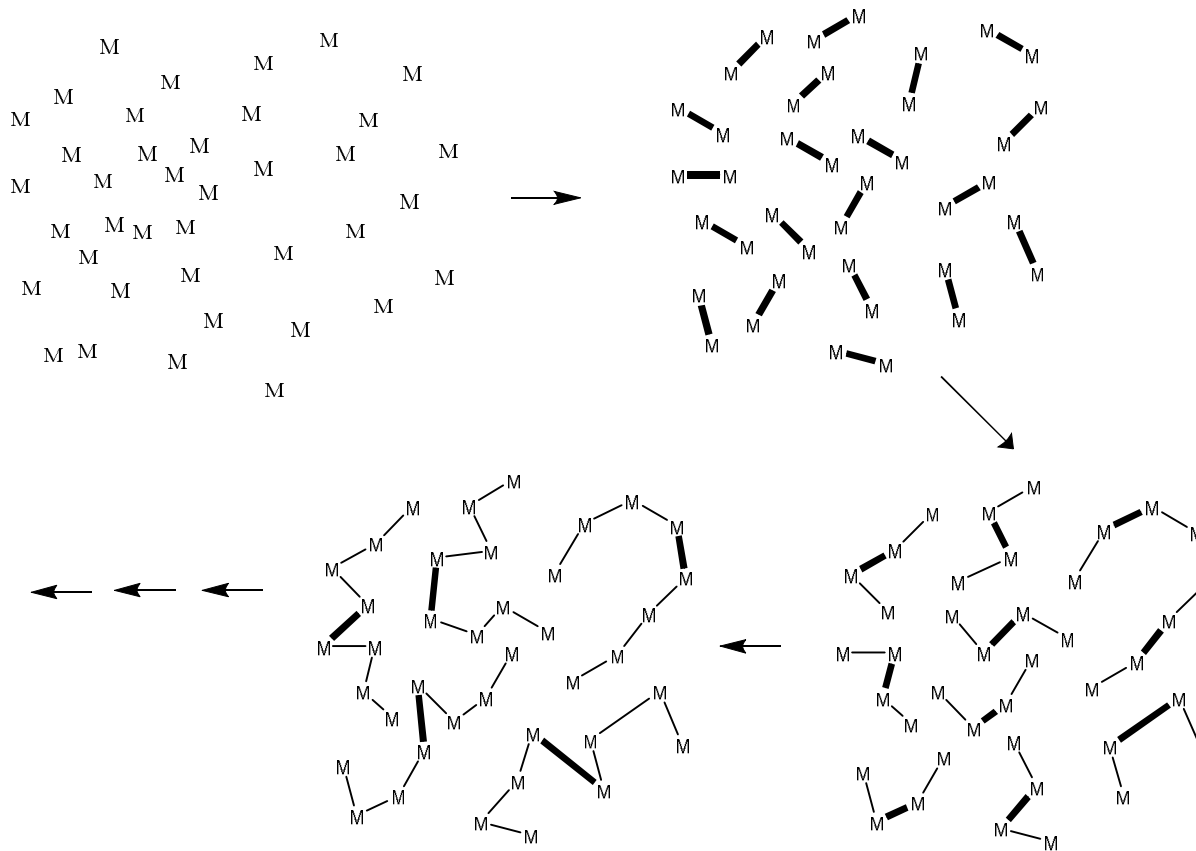
Polymerointimekanismit; jaottelu

- Additio- vs kondensaatiopolymerointi (Carothers vuonna 1929)
- Käytännöllisempi jaottelua P.J. Flory: mukaan Ketjupolymerointi (usein additiopolymerointi) vs. Askelpolymerointi (usein kondensaatiopolymerointi)
- Nykypäivänä Floryn jaotteluun rinnalle lisätään vielä Renkaanavaava polymerointi (ROP, ring opening polymerization)
- Jossakin voi törmätä vielä jaotteluun polykondensaatio- (askelpolymerointi missä lohkeaa H_2O , HCl , tms), polyadditio- (Askelpolymerointi missä ei lohkea sivutuotetta), ja polymeraatiopolymeereihin (vinyylisten monomeerien ketjupolymerointi)

Polymerointimekanismit; Askel- vs. ketjupolymerointi



Askelpolymerointi



Askelpolymerointi

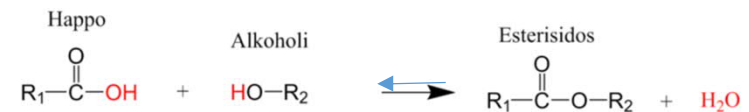
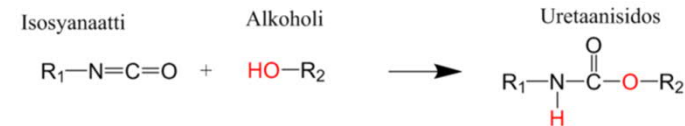
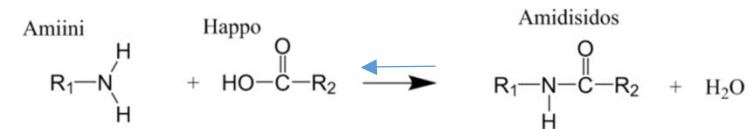
- Polymerointimekanismi perustuu orgaanisen kemian perusreaktioihin
- Reaktiot ovat usein tasapainoreaktioita (reversiibeli reaktio)
- Sivutuotteena eroaa usein pienimolekyylisiä yhdisteitä esim. vettä tai kloorivetyä

- Tyypillisiä polymeerejä ovat

polyesteri

polyamidi

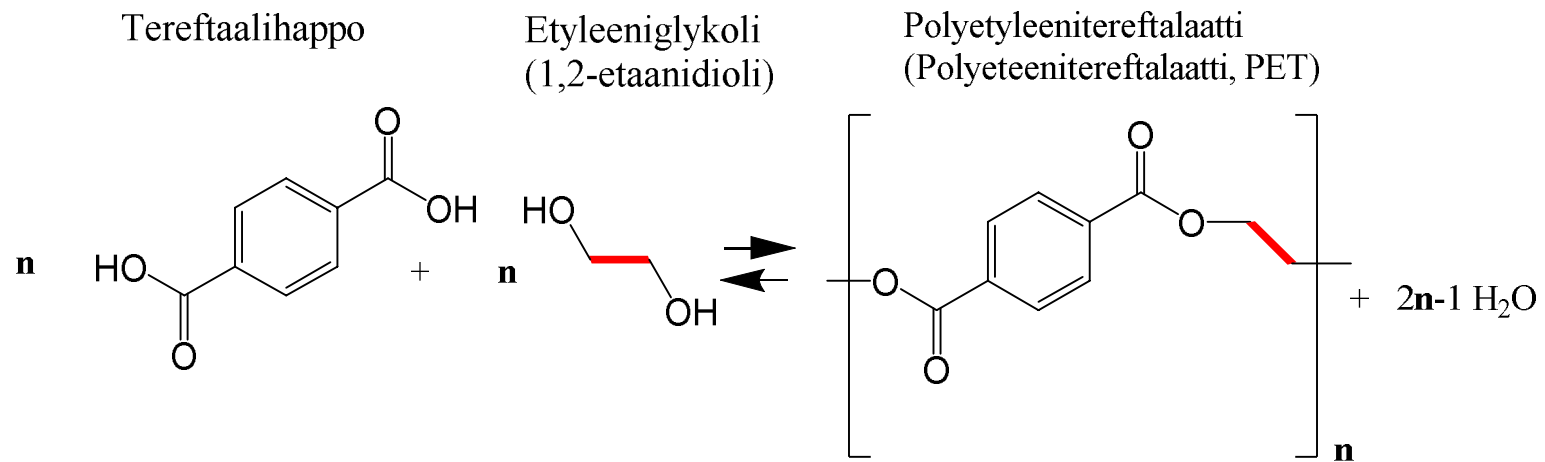
polyuretaani



Askelpolymerointi

Polyesteri syntyy

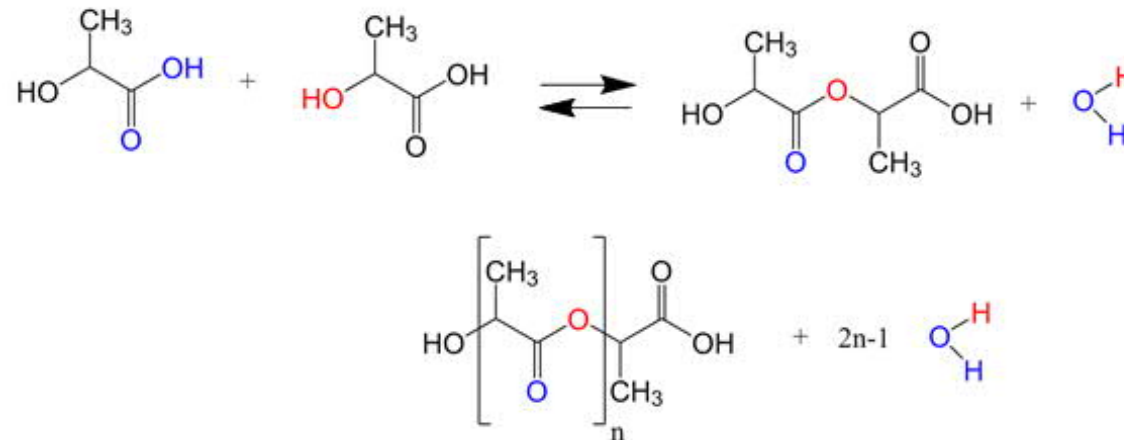
- Kun kaksi karboksyylihapporyhmää sisältävä monomeeri (ns. dihapo) ja kaksi alkoholiryhmää sisältävä monomeeri (ns. dialkoholi) reagoivat



Askelpolymerointi

Polyesteri syntyy

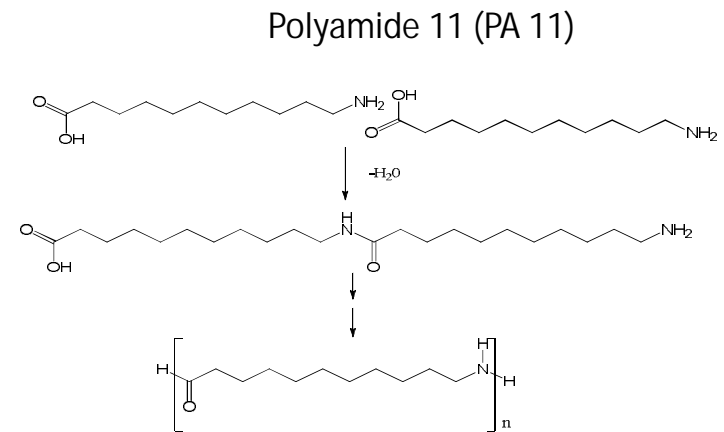
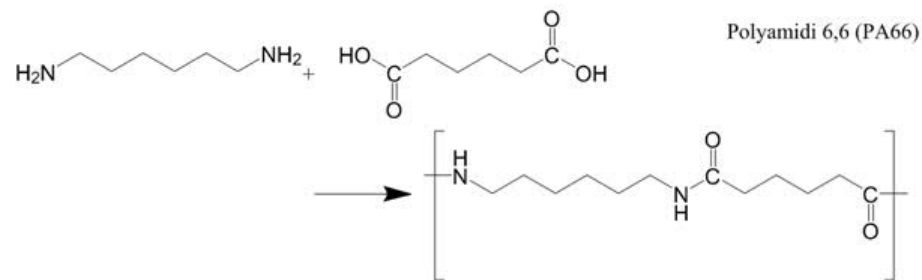
- kun monomeerissa on sekä alkoholi että karboksyylihapporyhmä ja monomeeri reagoi itsensä kanssa, esim maitohappo- \rightarrow polymaitohappo (PLA, polylactidacid)



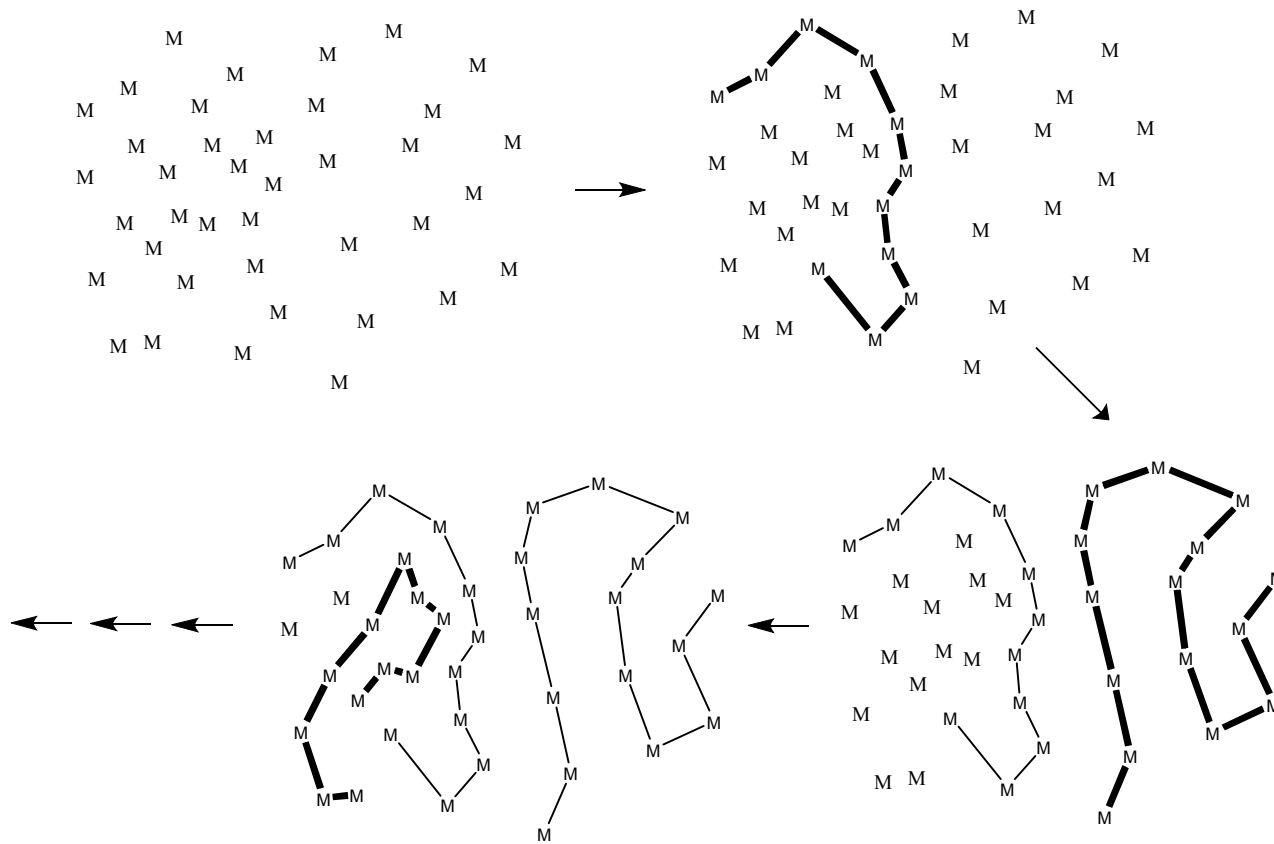
Askelpolymerointi

Polyamidi syntyy

- kun diamiini reagoi dikarbonsyylihapon kanssa
- tai jos monomeerissa on sekä amiini että karbonsyylihapporyhmä

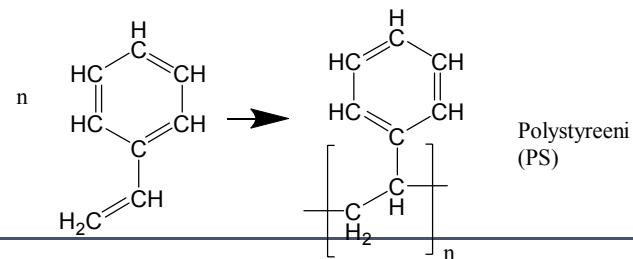
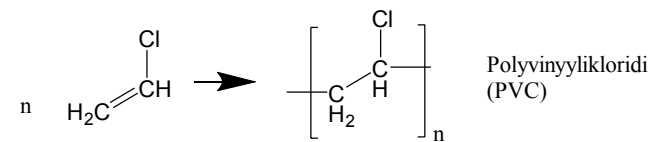
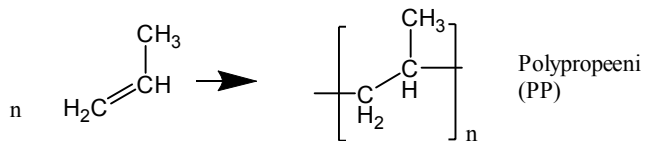
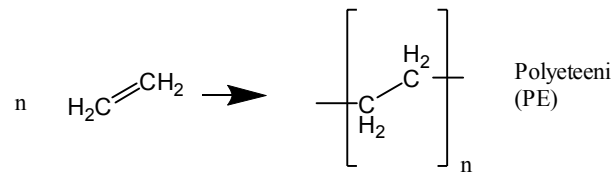


Ketjupolymerointi



Ketjupolymerointi

- Monomeerit sisältävät ainakin yhden kaksoissidoksen, jonka avulla polymeroitumisreaktio tapahtuu
- Polymeroitumismekanismi on **irreversiibeli**
- Polymeerien muodostuessa ei eroa pienimolekyylisiä sivutuotteita
- Polyeteeni, polypropeeni, polystyreeni, polyvinyylikloridi



Ketjupolymerointi

Polymerointi suoritetaan initiaattorien tai katalyyttien avulla, jotka luonteensa mukaan jaetaan seuraaviin ryhmiin

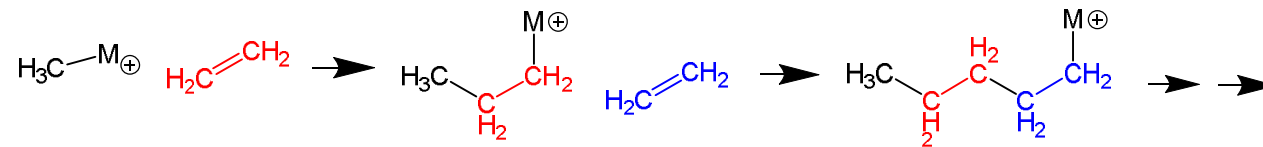
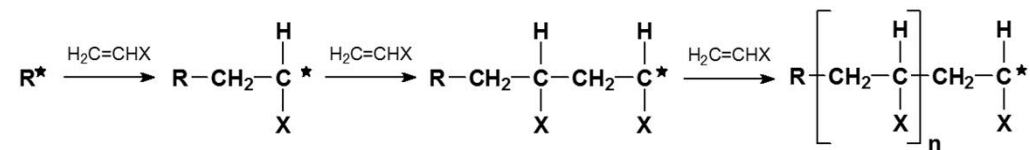
- Vapaaradikaali-initiaattorit
- Kationiset initiaattorit ja katalyytit
- Anioniset initiaattorit ja katalyytit
- Initiointi energiarikkaalla säteilyllä

- Ziegler-Natta –katalyytit ja muut metalliorganiset koordinaatiokatalyytit

Ketjupolymerointi

- Vapaaradikaali-initiaattorit
- Anioniset initiaattorit ja katalyytit
- Kationiset initiaattorit ja katalyytit
- Initiointi energiarikkaalla säteilyllä

R^* = radikaali, kationi, tai anioni



- Ziegler-Natta –katalyytit ja muut metalliorganiset koordinaatiokatalyytit (CH_3-M^+)

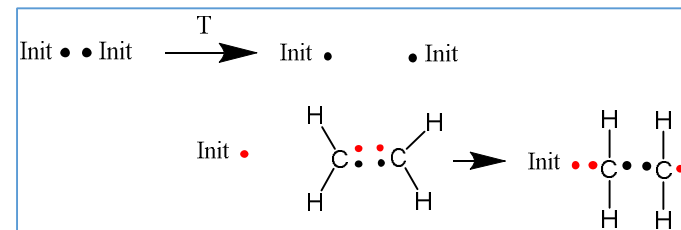
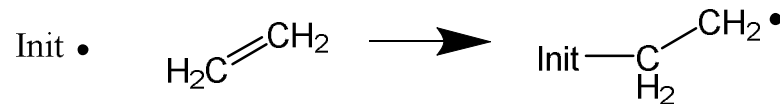
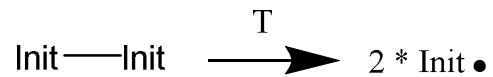
Ketjupolymerointi (vapaaradikaali-initiaattori)

Ketjupolymerointi (vapaaradikaali-initiaattori)

- **Initiaatiovaihe:** initiaattorista muodostuva reaktiivinen yhdiste (radikaali) liittyy monomeeriin
- **Propagaatiovaihe:** Nopea kasvuvaihe jolloin polymeeriketjuun liittyy nopeassa tahdissa uusia monomeeriyksiköitä
- **Terminaatiovaihe:** Päättymis- eli terminaatioreaktio poistaa kasvavan polymeeriketjun päässä olevan aktiivisen keskuksen

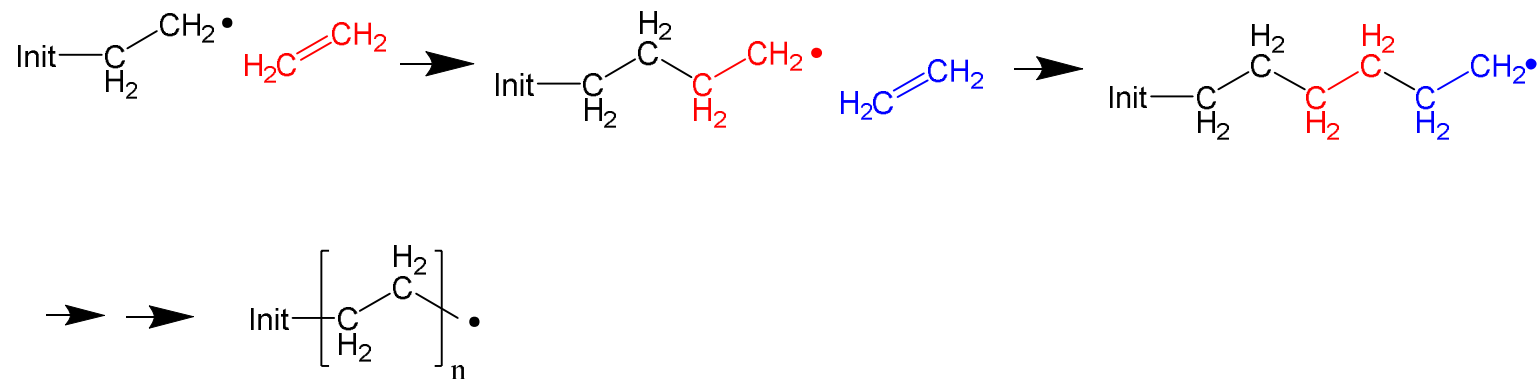
Ketjupolymerointi (vapaaradikaali-initiaattori)

- **Initiaatiovaihe:** Initiaattorista muodostuva reaktiivinen yhdiste (radikaali, Init•) liittyy monomeeriin



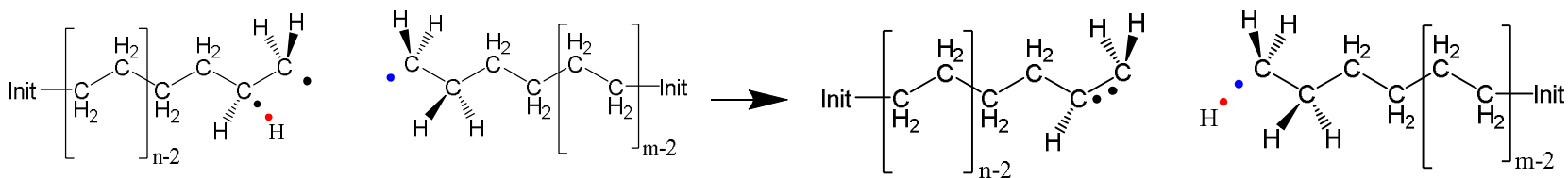
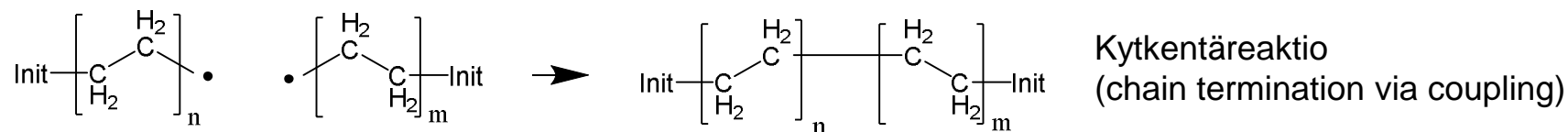
Ketjupolymerointi (vapaa-radikaali-initiaattori)

- **Propagaatiovaihe:** Nopea kasvuvaihe jolloin polymeeriketjuun liittyy nopeassa tahdissa uusia monomeeriyksiköitä

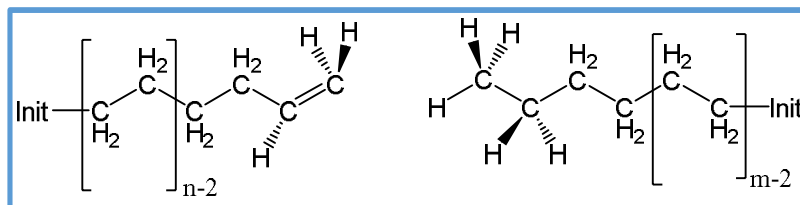


Ketjupolymerointi (vapaaradikaali-initiaattori)

- **Terminaatiovaihe:** Päättymis- eli terminaatioreaktio poistaa kasvavan polymeeriketjun päässä olevan aktiivisen keskuksen



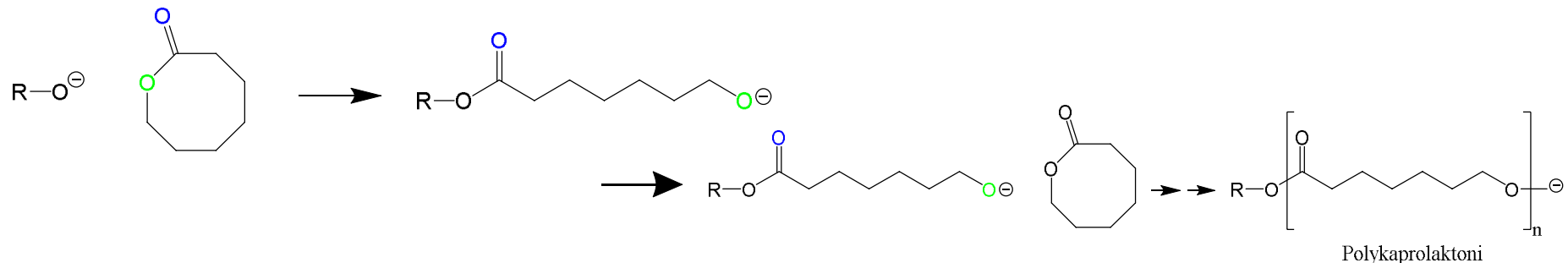
Disproportionaatio, β -vedyn lohkaisu
(chain termination via β -hydrogen abstraction)



Renkaanavaava polymerointi (ROP)

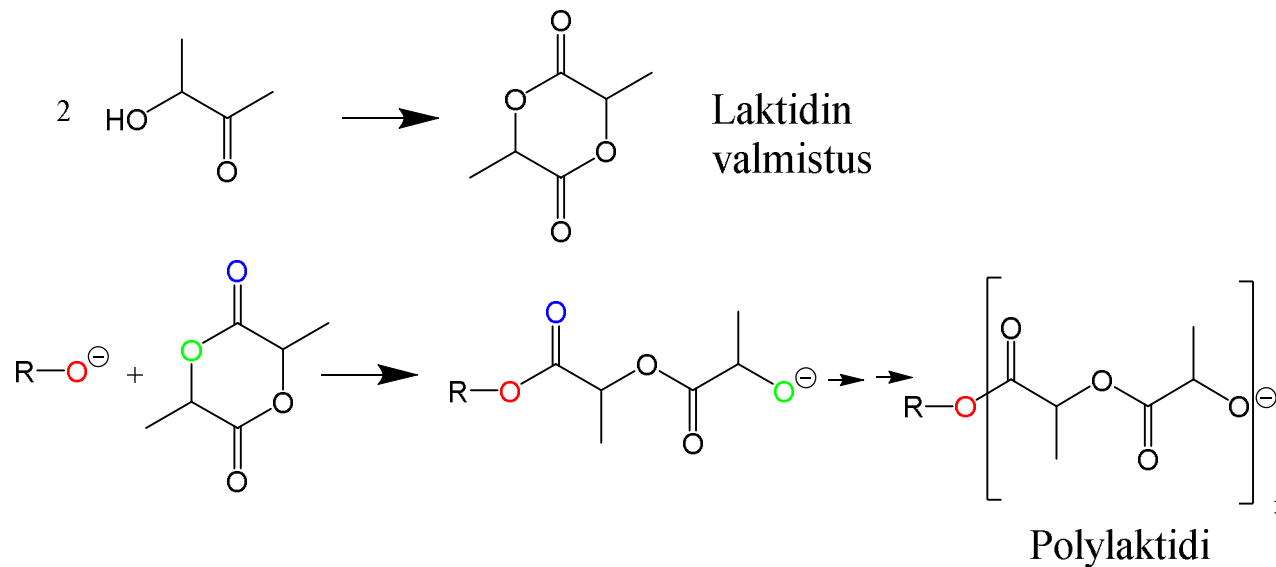
Renkaanavaava polymerointi (ROP)

- Luokitellaan omaksi tyyppiä koska siinä on sekä ketju- että askelpolymeroinnille ominaisia piirteitä
- Vapaaradikaali-, kationiset- ja anioiniset initiaattorit mutta polymeroitumisen eteneminen tapahtuu askeleittain
- Polymeroitumisen ajavana voimana rengasjännityksen vapautuminen (sidoksissa jännityksiä tai eri ryhmien välistä steristä repulsiota)



Renkaanavaava polymerointi (ROP)

- Polymaitohappoa voidaan tehdä myös ROP-mekanismilla
- Edellyttää maitohapon esikäsitteilyä rengasmaiseksi dimeeriksi (= laktidi)



Renkaanavaava polymerointi (ROP)

- Hyvin moninaiset initiaatio, propagaatio ja terminaatiomekanismit; riipuvat monomeerista ja käytetystä initiaattori/katalyyttiyhdistelmästä
- Tarkemmin voi tutustua mekanismeihin esim. ao. artikkelin kautta

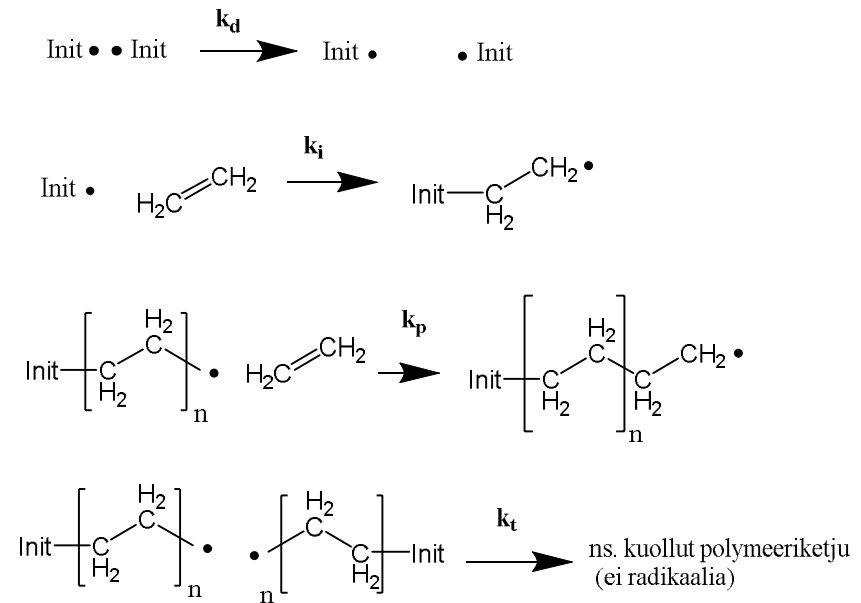
Nuyken O., Pask S.D., Ring-Opening Polymerization- An Introductory Review; Polymers (2013) 5, 361-403.

Tauko

Polymerointimekanismit: moolimassan määräytyminen

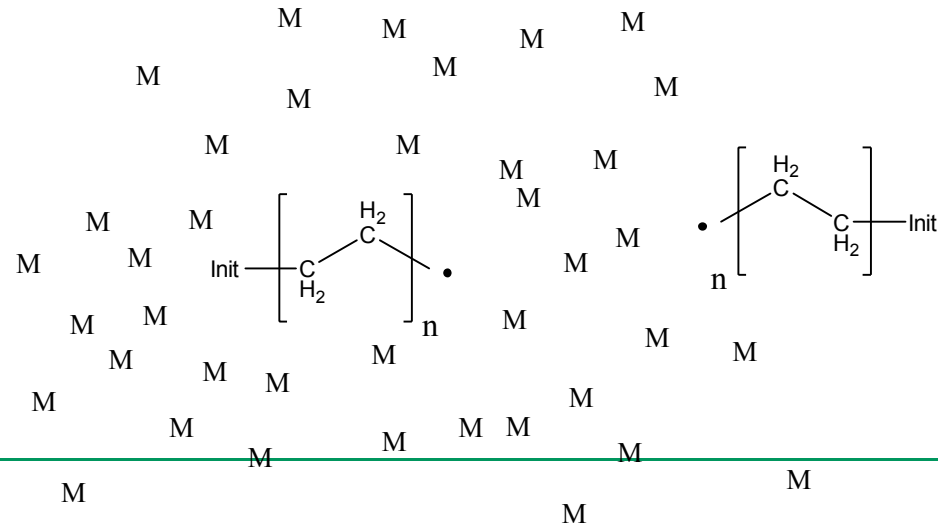
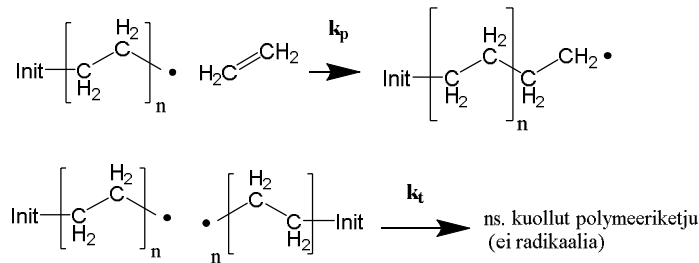
Ketjupolymerointi: moolimassan määräytyminen

- Eri vaiheilla omat reaktionopeudet;
radikaalimuodostus k_d , initiaatio k_i ,
propagaatio k_p , terminaatio k_t
($k_t = k_1 + k_2 + k_3 \dots$)
- Moolimassa määräytyy pääasiallisesti
init.-pitoisuudesta ja k_p/k_t suhteesta
- Yleensä jos T laskee, k_p/k_t kasvaa
(moolimassa kasvaa)



Ketjupolymerointi: moolimassan määräytyminen

- Usein $k_t \gg k_p$, mutta $[M] \gg \gg \gg [\text{polymeeriradikaali}]$ joten polymeeriketjun radikaali reagoi hyvin paljon todennäköisemmin uuden monomeerin kanssa kuin toisen polymeeriradikaalin kanssa



Askelpolymerointi: moolimassan määräytyminen

Askelpolymerointi: moolimassan määrättyminen

- Lukukeskimääräinen moolimassa, M_n , määrätty reaktion edistymisasteen, p , (tai vastaavasti lukukeskimääräisen polymeraatioasteen X_n) ja rakenneyksiköiden keskimääräisen moolimassan, M_0 , mukaan. HUOM;

$$M_0 \neq [M]_0$$

$$M_n = M_0 * X_n = M_0 / (1-p)$$

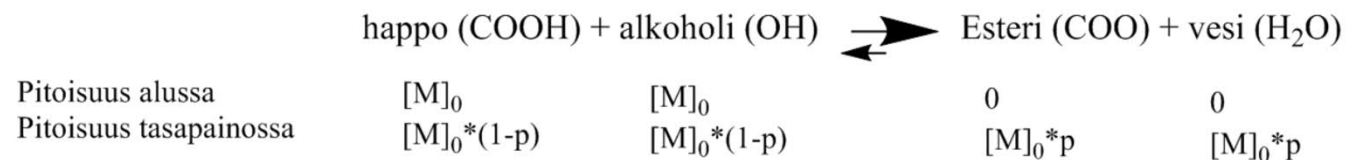
- Lukukeskimääräinen polymeraatioaste (X_n) ja reaktion edistymisaste (p) määrätty sen hetkisen reaktiivisten funktionaalisten ryhmien (RFR) konsentraation $[M]_t$ ja alkuperäisen RFR konsentraation $[M]_0$ suhteesta.

$$X_n = [M]_0 / [M]_t$$

$$[M]_t = [M]_0 * (1-p)$$

Askelpolymerointi: moolimassan määrätyminen

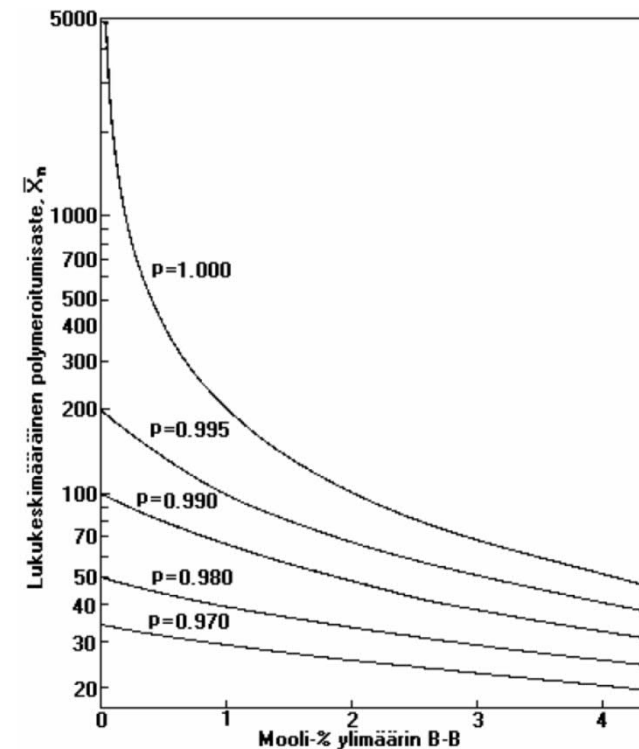
- Askelpolymerointireaktio usein tasapainoreaktio, joten reaktion edistymisaskel (p) määräytyy tasapainovakion K avulla
- Reaktiota voidaan viedä eteenpäin poistamalla pienimolekyylinen kondensaatiotuote



$$K \text{ (tasapainovakio)} = \frac{[\text{COO}] * [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{COOH}] * [\text{OH}]} = \frac{([M]_0*p)*([M]_0*p)}{[M]_0*(1-p)*[M]_0*(1-p)}$$

Askelpolymerointi: moolimassan määräytyminen

- Polymerointi etenee hitaasti mutta ideaalitapauksessa (reagoivia ryhmiä, esim. happo ja alkoholi stokiometrinen määrä) moolimassa kasvaa äärettömyyksiin
- Pienikin ero stokiometriasta vaikuttaa merkittävästi saavutettavaan moolimassaan
- Moolimassa voidaan säätää halutuksi tarkalla stokiometrian säädöllä (tai lisäämällä joukkoon monofunktionaalista monomeeria)



Renkaanavaava polymerointi: moolimassan määräytyminen

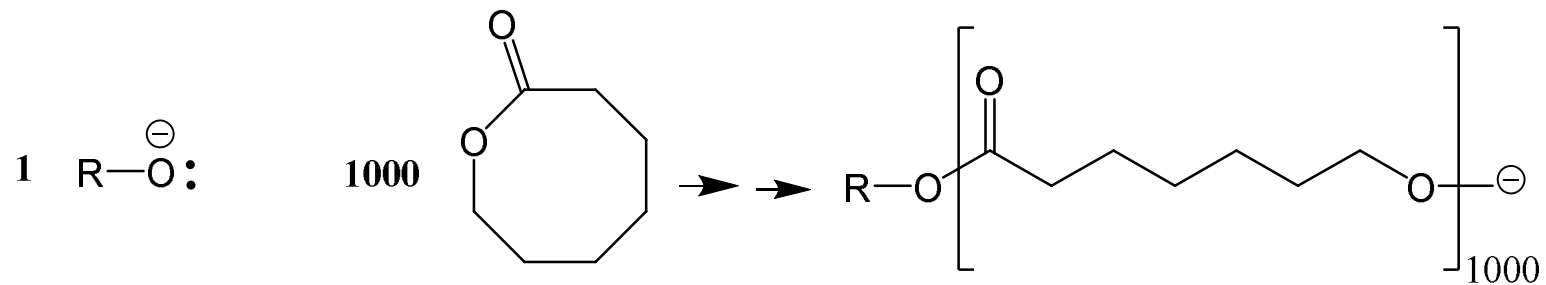
Renkaanavaava polymerointi: moolimassan määräytyminen

- Renkaan avaava polymerointi usein ns. elävä polymerointi, eli ei ketjun kasvun päättäviä terminaatioreaktioita.
- Polymerointi päättyy kun monomeeri loppuu, mutta jatkuu jos monomeeria lisätään
- Moolimassa määräytyy käytetyn initiaatorin ja monomeerin moolisuhteesta

Renkaanavaava polymerointi: moolimassan määräytyminen

- Initiaattorin ja kaprolaktonin suhde 1/1000, -> Polykaprolaktonin

$$M_n = M_{\text{init}} + 1000 \cdot M_{\text{cl}}$$



Polymerointimenetelmät

Polymerointimenetelmät

Ketjupolymerointimenetelmät jaetaan teknillisen suoritustavan mukaan seuraaviin tyyppeihin

Massa- eli bulk-polymerointi

Liuospolymerointi

Saostuspolymerointi

Emulsiopolymerointi

Suspensiopolymerointi

Kaasufaasipolymerointi

Massapolymerointi

- Monomeeri liuoksena ja initiaattori monomeeriin liuotettuna
- Polymeroitumisen edetessä monomeeriliuos ensin geelii ja sitten kovenee
- Ketjupolymerointi hyvin eksoterminen reaktio joten polymerointi suoritettava hitaasti tai ohuina kalvoina (lämmönsiirto paranee)

Liuospolymerointi

- Kuten massapolymerointi mutta nyt lisätty liuotin mihin monomeeri ja syntyvä polymeeri ovat liukoisia
- Helppo käsitellä ja hallita lämmönsiirto
- Lopputuote käsitellään sellaisenaan, tai polymeeri erotetaan tislamalla tai saostamalla

Saostuspolymerointi

- Kuten liuospolymerointi mutta syntyvä polymeeri ei ole liukoinen käytettyyn liuottimeen (saostuu polymeroinnin aikana)

Suspensiopolymerointi

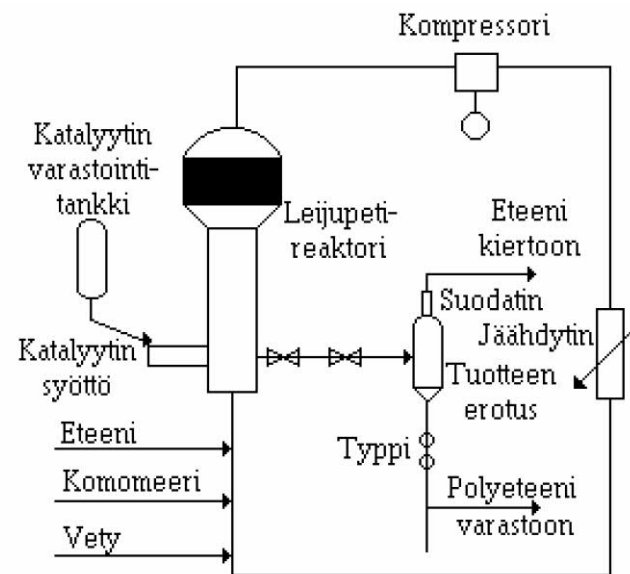
- Veteen liukenematon monomeeri&initiaattori dispergoidaan veteen käyttäen apuaineina emulgoivaa saippuan kaltaista ainetta
- Polymeroituminen tapahtuu syntyneissä monomeeritipoissa
- Lämmönsiirto helppo hallita ja lopputuote suoraan 0.1-3 mm helminä
- Riskinä dispersion menettäminen jonka jälkeen polymeeriklöntti reaktorista (60 m³) vasaralla ja taltalla.

Emulsiopolymerointi

- Kuten suspensiopolymerointi mutta initiaattori vesiliukoinen
- Lopputuote hyvin pieninä partikkeleina (0,02-0,5 μm)
- Lopputuote, emulsio, voidaan käyttää sellaisenaan esim. liimana, pinnoitteena

Kaasufaasipolymerointi

- Polymeroituminen tapahtuu hienojakoisen katalyytin, monomeerin, polymeerin ja apuaineiden leijukerrossa



Askelpolymerointi

Askelpolymerointi

- Suoritustapa yleensä massa-, liuos-, tai rajapinta-polymerointina
- Voidaan jakaa reaktio-olosuhteiden mukaan kahteen luokkaan: korkean lämpötilan ($>200^{\circ}\text{C}$) ja matalan lämpötilan ($<100^{\circ}\text{C}$) menetelmiin.

Askelpolymerointi: Korkea lämpötila

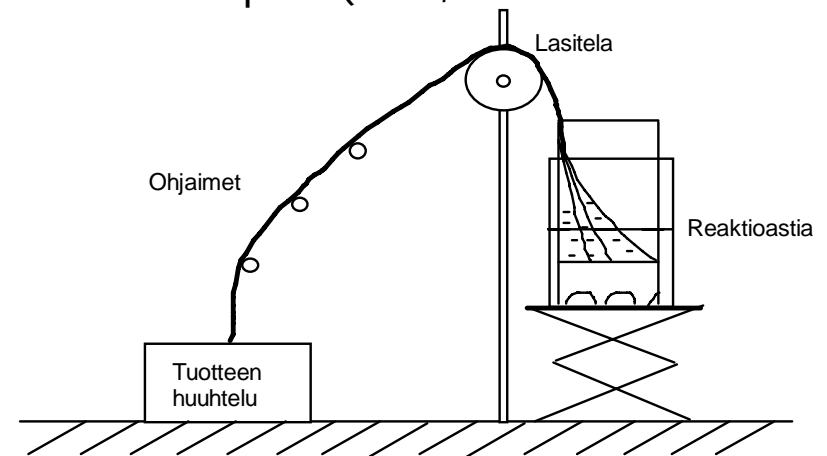
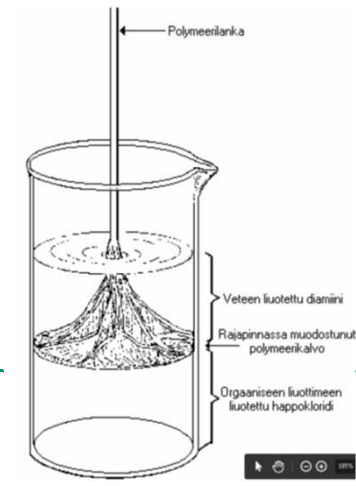
- Yleensä massapolymerointina
- Polymeroinneissa vallitsee tasapaino muodostuneen polymeerin ja sivutuotteen välillä
- Sivutuote, esim. vesi, poistetaan käyttämällä korkeaa lämpötilaa, sekoitusta ja alennettua painetta
- Reaktion loppuvaiheessa kondensiotuotteen poistaminen hankaloituu merkittävästi (tuote hyvin viskoosia)
- Reaktioajat ovat usein pitkiä, tunteja
- Esim. polyesterit ja polyamidit

Askelpolymerointi: Matala lämpötila

- Suoritetaan joko liuoksessa tai rajapintapolymerointina
- Reaktioilla yleensä suuri tasapainovakio (K)
- Ei kondensaatiotuotetta tai helppo kondensaatiotuote, esim HCl joka haihtuu helposti tai voidaan sitoa emäksellä
- Polymerointireaktiot tapahtuvat nopeasti (muutamia minutteja) jo huoneen lämpötilassa.
 - Happohalidi + yhdisteet, joissa aktiivinen vety
 - iso-syanaattien + diamiinit tai diolit
 - epoksidit + diamiinit
 - sykliset anhydridit + amiinit

Rajapintapolymerointi

- Lähtöaineet liuotetaan kahteen toisiinsa liukenemattomaan nesteeseen, joista toinen on tavallisesti vesi
- Reaktio tapahtuu nesteiden rajapinnassa
- Vesifaasissa emäs joka sitoo muodostuneen suolahapon (HCl, pienimolekyylinen kondensaatiotuote)



Renkaanavaava polymerointi: Polymerointimenetelmät

Renkaanavaava polymerointi: Polymerointimenetelmät

- Yleensä massapolymerointina
 - vain vähän energiaa/lämpöä vapautuu
 - liuottimet saattavat toimia erillisenä initiaattorina
 - vesi voi reagoida esim. syntyneen esterisidoksen kanssa

Yhteenveto: Askelpolymeroituminen

- Polymeroitumisen lähtö-, kasvu- ja päättymisreaktioiden nopeudet ja mekanismit ovat samanlaiset
- Polymeerin koko kasvaa hitaasti
- Reaktiot ovat usein tasapainoreaktioita
- Sivutuotteena eroaa usein pienimolekyylisiä yhdisteitä
 - vettä, alkoholia, kloorivetyä jne.
- Valmistetaan yleensä massa-, liuos-, tai rajapintapolymerointeina
- Tyypillisiä polymeerejä ovat esim. polyesteri ja polyamidi

Yhteenveto: Ketjupolymerointi

- Ketjun kasvun alkuvaiheessa initiaattorista muodostuva reaktiivinen yhdiste (vapaa radikaali, anioni tai kationi) liittyy monomeeriin
- Seuraa nopea kasvuvaihe jossa polymeeriketjuun liittyy nopeassa tahdissa uusia monomeeriyksiköitä
- Reaktio jatkuu niin pitkään kunnes joku päättymis- eli terminaatioreaktio poistaa kasvavan polymeeriketjun päässä olevan aktiivisen keskuksen
- Voidaan valmistaa hyvin erityyppisillä menetelmillä
- Tyypillisiä polymeereja polyolefiinit, polystyreeni, polyvinyylidikloridi

Yhteenveto: ROP

- Polymerointimekanismeissa piirteitä sekä askel- että ketjupolymeroinnista
- Mekanismit hyvin moninaisia, riippuvat käytetystä initiaattori/katalyytti kompleksista sekä polymeroitavasta monomeerista
- Erikoispiirteenä ns. 'elävä polymerointi' missä ei ole ollenkaan terminaatioreaktiota
- Polymeroidaan yleensä massapolymerointina