

Szabó Ákos

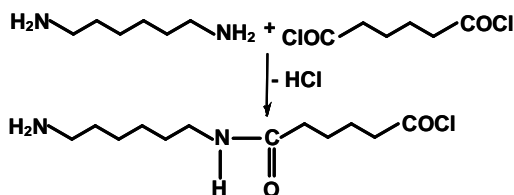
A polimerek sajtóságos világa

A kis molekulákból (monomerekből) létrejött, kovalens kötésekkel összetartott ismétlődő egységeket tartalmazó óriásmolekulákat polimereknek nevezzük. Jelen írásban az ő világukkal ismerkedhetünk meg.

Eredet szerint beszélhetünk természetes, illetve mesterséges (szintetikus) polimerekről. Előbbieknek kulcsszerepük van az élő szervezetek működésében, gondoljunk csak a növények rostjaira, a rovarok páncéljára, vagy éppen a fehérjékre és a DNS-re. Utóbbiak (amelyekről ez a cikk szól) pedig a műanyagok fő alkotói, amely anyagcsalád a 20. század második felében bekövetkezett technikai fejlődés fő letéteményese volt, és mára az élet számos területén nélkülözhetetlenné vált. Ezekből a példákból is látszik, hogy jogos a megállapítás, miszerint „polimer korszakban élünk”.

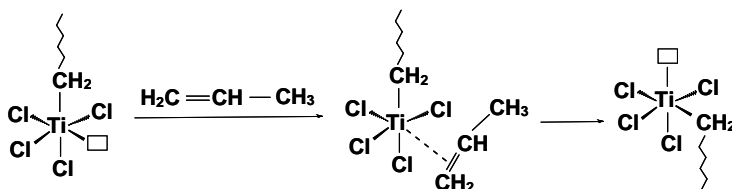
De hogyan csinálhatunk ilyen óriásmolekulákat?

Polimerláncokat alapvetően két fő stratégia szerint építhetünk. Az egyik a lépcsős polimerizáció, amikor a molekulák összekapcsolódása funkciós csoportok reakciójával megy végbe. Ezek a funkciós csoportok a reakcióelegyben jelen lévő összes monomer és polimer molekulán megtalálhatóak, így bármelyik bármelyikkel össze tud kapcsolódni. Ahhoz, hogy polimert kapjunk, persze fontos feltétel, hogy mindegyik molekulán legalább két funkciós csoport legyen. A folyamatra példa a nylon-6,6 előállítása adipinsav-diklorid és 1,6-diamino-hexán reakciójával (1. ábra). Itt a funkciós csoportok a savklorid, illetve az amin, amelyek reakciójában hidrogén-klorid távozása mellett amidkötés keletkezik.



1. ábra. Nylon-6,6 előállítása adipinsav-diklorid és hexán-diamin reakciójával

A másik fő polimerizációs stratégia a láncpolimerizáció, ahol aktív láncvégek reagálnak a monomerekkel (amelyek ebben az esetben monofunkciósak, azaz egy funkciós csoportot tartalmazók is lehetnek). Azok a monomerek, amelyek szén-szén kettős kötést tartalmaznak (például az etilén vagy a metil-metakrilát) általában ilyen módon polimerizálhatók. Példaként hozhatjuk fel a polipropilén előállítását propilénből koordinációs polimerizációval, Ziegler–Natta-katalizátor segítségével (2. ábra). Itt az aktív láncvég az átmenetifém-komplex, a monomer funkciós csoportja pedig a szén-szén kettős kötés. Aszerint, hogy az aktív láncvég kémiaiag milyen, különböző típusú láncpolimerizációkról beszélhetünk. Ezek alapján megkülönböztetünk többek között gyökös, kationos, koordinatív stb. polimerizációt.



2. ábra. Polipropilén előállítása Ziegler-Natta polimerizációval

Miért is jó, ha polimereket csinálunk?

A műanyagok meghatározó szerepüket három jellemzőnek köszönhetik: olcsók, kis fajsúlyúak, illetve hangolhatók a tulajdonságaik. Ez utóbbi egyrészt azt jelenti, hogy sokféle tulajdonságú műanyag előállítható a lágyaktól a keményekig, a szigetelőktől a vezetőkig stb., másrészt pedig azt, hogy egy adott alkalmazás igényeinek megfelelő jellemzőkkel rendelkező műanyagot tudunk előállítani. Mindez egyrészt a különböző adalékolási lehetőségeknek, másrészt a polimerek kismolekuláktól eltérő tulajdonságainak köszönhető. Ahhoz ugyanis, hogy műanyagot kapjunk, az óriásmolekulákat adalékolni kell. Ilyen hozzáadott adalék lehet például az anyagok színét meghatározó színezék, árát csökkentő töltőanyag, korrózióját gátló stabilizátor, illetve számos más, az előállítást vagy a felhasználást megkönnyítő anyag. Ugyanakkor azonban maguk az óriásmolekulák is számos szempontból különleges módon viselkednek, ami szintén hozzájárul a széles tulajdonságskálához. Ezt a sajátos viselkedést öt fő jellemzőben

ragadhatjuk meg, amelyeket a továbbiakban közelebbről is megvizsgálunk:

- molekulatömeg-eloszlás
- többféle monomeregységet tartalmazó polimerek
- láncszerkezet
- fizikai állapot
- takticitás.

1. Molekulatömeg-eloszlás

A polimerek egyik sajátos, a kismolekuláktól eltérő tulajdonsága, hogy egy makroszkopikus (vagyis az ember számára érzékelhető) polimer minta soha nem tartalmaz kizárólag ugyanolyan hosszú polimerláncokat, vagyis különböző molekulatömegű óriásmolekulák keverékének tekinthető, a láncnövekedésben rejlő véletlenszerűségnek köszönhetően. Ebből kifolyólag a polimerek molekulatömegét csak átlagos molekulatömeg-értékekkel fejezhetjük ki, és a jellemzéshez meg kell adnunk a molekulatömeg-eloszlás szélességét is. Általában két átlag molekulatömeg-értéket szokás megadni, a számátlag molekulatömeget (M_n) és a tömegátlag molekulatömeget (M_w):

$$M_n = \frac{\sum(n_i \cdot M_i)}{\sum n_i} = \frac{m(\text{polimer})}{n(\text{polimer})}$$

$$M_w = \frac{\sum(n_i \cdot M_i^2)}{\sum(n_i \cdot M_i)},$$

ahol n_i az M_i molekulatömegű láncok száma, $m(\text{polimer})$ a polimerminta tömege, $n(\text{polimer})$ pedig az összes polimerlánc száma a mintában.

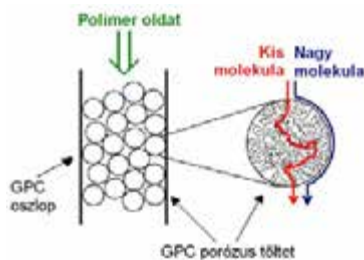
A molekulatömeg-eloszlást a kettő hányadosa jellemzi, amit polidiszperzitásnak (*PDI*, az angol *polydispersity index* kifejezésből) nevezünk:

$$PDI = M_w / M_n$$

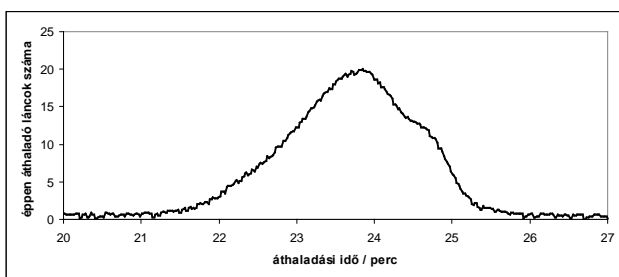
Ez az érték nem lehet egynél kisebb, és minél közelebb van egyhez, annál szűkebb a molekulatömeg-eloszlás, annál „egyformábbak” a láncok.

A különböző átlag molekulatömegek különböző mérési módszerek eredményeként adódnak. Így például polimeroldatok ozmózisnyomásának mérésével számátlag, a rajtuk átbocsátott fény szóródásának elemzésével (fényszóródásméréssel) tömegátlag mole-

kulatömeget kapunk. A polimerkémikusok azonban legtöbbször egy kromatográfiás módszert, a gélpermeációs kromatográfiát (GPC) használják ezeknek az értékeknek a meghatározására. Ennek a módszernek a lényege, hogy a polimer oldatát különböző méretű pórusokat tartalmazó gél szemcsékkel töltött oszlopon engedjük át. A kisméretű polimer láncok, mivel több pórusba tudnak behatolni, hosszabb idő alatt haladnak át az oszlopon, mint a nagyobb polimer láncok (3. ábra). Úgy is mondhatjuk, a makromolekulák méret (és ennek megfelelően molekulatömeg) szerint elválasztódnak az oszlopon. Az áthaladási idő pedig kalibrációval molekulaméretté, annak megfelelően pedig molekulatömeggé alakítható. A kapott kromatogramból, vagyis a grafikonból, ahol az oszlopból éppen „kijövő” láncok számát ábrázoljuk az áthaladási idő függvényében, meghatározhatjuk a szám- és tömegátlag molekulatömeget.



3. ábra. A gélpermeációs kromatográfia (GPC) elve

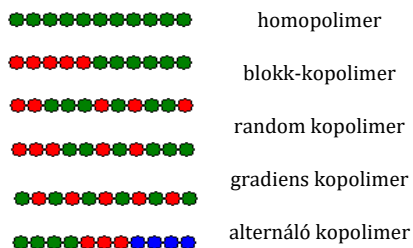


4. ábra. Egy gélpermeációs kromatogram

2. Többféle monomeregységet tartalmazó polimerek

Egy polimerláncot természetesen nemcsak egy-, hanem többféle monomeregység is alkothat. Ebben az esetben kopolimerről beszélünk. Egy kopolimer tulajdonságait nemcsak az alkotó egységek kémiai

minősége, aránya, illetve a lánc hossza határozza meg, hanem a monomeregységek egymáshoz viszonyított elrendezése is (5. ábra).



5. ábra. A kopolimerek fajtái

A random kopolimerekben a kétfajta monomeregység elrendezése véletlenszerű, akár a gradiens kopolimerekben, ez utóbbiak azonban a lánc egyik végén az egyik, másik végén a másik fajta monomeregységből tartalmaznak többet. A blokk-kopolimerekben elkülönül a kétfajta alkotóelem, és homopolimer szegmensekből (láncszakaszokból) épül fel a lánc. Ezzel szemben az alternáló kopolimerek szabályosan váltakozva tartalmazzák a kétfajta monomeregységet. A kétfajta monomer kémiai minősége meghatározza, hogy közös polimerizációjukkor milyen elrendezésű kopolimer keletkezik. A valóságban azonban gyakran van szükség arra, hogy valahogy szabályozzuk a keletkező kopolimerben a monomeregységek elrendeződését. Ezt legkönnyebben a blokk-kopolimerek kialakítása során tehetjük meg, vagy úgy, hogy úgynevezett szekvenciális monomeradagolással először csak az egyikfajta monomert adjuk a polimerizációs reakcióelegyhez, és csak az ebből felépülő láncszakaszok kialakulása után adjuk hozzá a másikkfajta monomert, vagy pedig úgy, hogy a külön reakcióelegyben előállított polimer szegmenseket valamilyen kapcsolási reakcióval összekapcsoljuk. Természetesen az utóbbi esetben ki kell alakítanunk a megfelelő szerves funkciós csoportokat a kétfajta láncon. A kapcsolási reakciók közül az utóbbi időben gyorsaságuk, viszonylagosan könnyű megvalósíthatóságuk és a rájuk jellemző magas konverzió (átalakulási hányad) miatt előszeretettel alkalmazzák az ún. klikk-kémiai reakciókat. Ebbe a reakciócsaládba több reakció is tartozik, többek között az azid és alkin csoportok rézsó-katalizált cikloaddíciója (vagyis

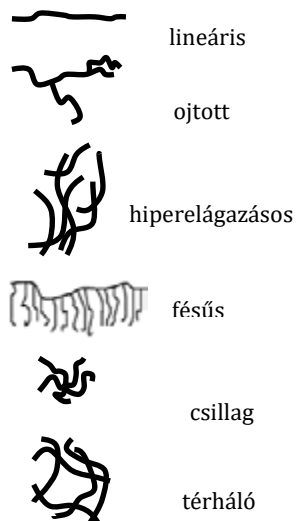
a két szén és három nitrogénatomból egy öttagú gyűrű keletkezik), illetve a tiol-én reakció, amikor egy S-H csoport adicionálódik egy szén-szén kettős kötésre.

3. Láncszerkezet

A polimerek világában a láncok szerkezete is fontos tényező. A különböző megvalósítható szerkezetek közül a jellegzetesebbek a 6. ábrán láthatóak.

Az elágazást nem tartalmazó, és nem is makrociklussá kapcsolódó láncú makromolekulákat lineáris polimereknek nevezük. Emellett az elágazásos, illetve a térhálós polimerek alkotják a másik két nagyobb csoportot. Az elágazásos polimereknek is több fajtája van: a főlánchoz kapcsolódó mellékláncokat tartalmazó polimereket ojtott polimereknek, amennyiben minden monomer egységhez oldallánc kapcsolódik, fésűs polimereknek, a központi magból karszerűen kiinduló láncokat tartalmazókat csillag polimereknek, a sok véletlenszerű elágazással rendelkezőket pedig hiperelágazásos polimereknek nevezzük (ezek szabályos változatai a dendrimerek). A térhálóok már háromdimenziós szerkezetek, amelyekben elméletileg végtelen számú lánc van többszörösen összekapcsolva. Ebből adódóan ezek az anyagok már nem oldódnak semmilyen oldószerben, csak duzzadnak bennük – ekkor kapjuk a géleket. A fentiekén kívül még léteznek további, különleges szerkezetek is, mint a létra polimerek vagy a makrociklusok.

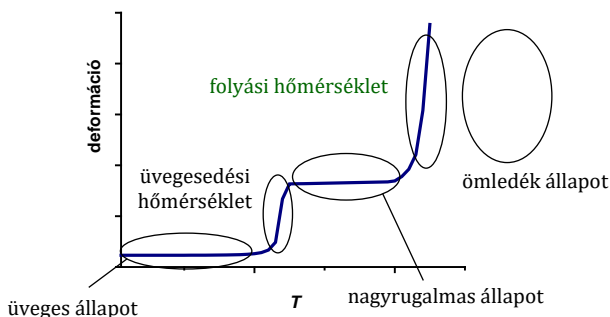
A polimerlánc szerkezetét a szintéziskörülmények határozzák meg. Például többfunkciós monomerek hozzáadásával (kopolimerizálásával) elágazásokat alakíthatunk ki, amelyek egy bizonyos szám fölött térhálós polimerek kialakulását eredményezik. Ugyanígy, több különböző lépés alkalmazásával, polimerláncok összekapcsolásával is kialakíthatók elágazási pontok.



6. ábra. Jellegzetes polimer láncszerkezetek

4. Fizikai állapot

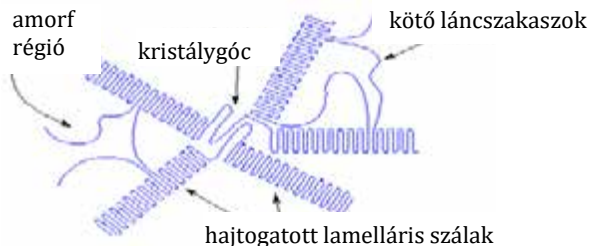
A makromolekulák további sajátossága, hogy halmazállapotuk mellett a fizikai állapotot is be kell vezetni, mint a polimer fázis jellemzőjét. Alacsony hőmérsékleten a makromolekulák nem tudnak mozogni, csak rezgőmozgást végezhetnek, ezt nevezzük üveges állapotnak. A hőmérséklet növelésével azonban egy, a lánc kémiai minőségére jellemző szűk hőmérséklettartományban megindul a láncszakaszok mozgása, bár a lánc tömegközéppontja még ekkor sem tud elmozdulni. Ezt nagyrugalmas állapotnak nevezzük, ilyenkor a polimer, noha szilárd halmazállapotú, adott mechanikai feszültség hatására jelentősen deformálódik (például húzás hatására megnyúlik). Tovább növelve a hőmérsékletet, elérkezünk egy olyan hőmérséklettartományhoz, amelyen már a láncok tömegközéppontja is el tud mozdulni. Ez a folyási hőmérséklet, amelyen a polimer test halmazállapota is megváltozik: folyékony lesz.



7. ábra. Amorf polimer termomechanikai görbéje

A különböző fizikai állapotok az ún. termomechanikai görbén mutathatók be, ahol az adott állandó mechanikai feszültség hatására fellépő deformációt ábrázoljuk a hőmérséklet függvényében (7. ábra).

Egyes polimerek kristályosodásra is képesek, vagyis hosszú távú rendezettség is kialakulhat bennük. Természetesen egy kristályos polimer szerkezete nem olyan, mint egy ionrácsos kristályé, hanem itt a láncok szabályos „hajtogatódásáról” van szó (8. ábra).



8. ábra. A polimerláncok hajtogatódása kristályosodás esetén

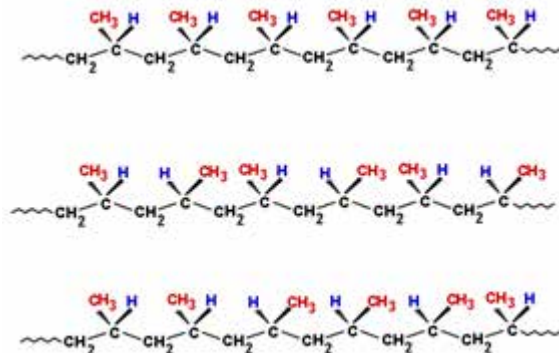
Mindazonáltal egy makroszkopikus polimer test soha nem teljes mértékben kristályos, mindig található benne amorf részek. Ezért a polimerek kristályos állapotát szemikristályos állapotnak nevezzük. A szemikristályos polimerek deformálhatósága a hőmérséklet függvényében eltér az amorf polimerektől: a hőmérséklet növelésével az adott mechanikai feszültség hatására fellépő deformáció számottevően csak a kristályos részek olvadáspontján nő meg, ami fölött már polimer ömledékkel van dolgunk. A fentiekből is látszik, hogy a műanyagok feldolgozhatósága és felhasználása szempontjából az, hogy milyen hőmérsékleten milyen fizikai állapotban vannak, kulcsfontosságú. Sokszor van szükség arra, hogy a műanyag tárgy (pl. doboz) merev legyen, ekkor szobahőmérsékleten üveges vagy szemikristályos állapotúnak kell lennie. Viszont a különböző formák kialakításához a nagyrugalmas vagy ömledék állapot az előnyös, így a feldolgozás során az üvegesedési vagy olvadási hőmérséklet fölé kell melegíteni. Ezért is fontos, hogy befolyásolni tudjuk az üvegesedési hőmérsékletet, illetve a kristályosodási hajlamot. Előbbi csökkentésére leggyakrabban különböző adalékanyagok, lágyítók szolgálnak (pl. a PVC-ben a „hírhedt” dioktil-ftalát). Utóbbit pedig többek között a lánc szerkezetével, illetve a takticitással befolyásolhatjuk.

5. Takticitás

Abban az esetben, ha egy polimerlánc ismétlődő egységében van egy sztereocentrum (például egy szénatom két különböző szubsztituenssel), optikai izoméria is felléphet. A makromolekulákat ez alapján három csoportba sorolhatjuk:

- ha a megfelelő szubsztituensek minden ismétlődő egységben a lánc síkjának azonos oldalán található, izotaktikus,

- ha az egymást követő ismétlődő egységekben szabályosan felváltva a lánc síkjának egyik vagy másik oldalán, szindiotaktikus,
- ha pedig véletlenszerűen a lánc síkjának egyik vagy másik oldalán, ataktikus polimerről beszélünk (9. ábra).



9. ábra. Különböző takticitású polipropilének

Az izo- és szindiotaktikus polimerek az ataktikusakénál jóval nagyobb mechanikai szilárdságot mutatnak. Például a polipropilén esetében az izo- és szindiotaktikus polimer a szabályos szerkezet következtében (szemi)kristályos, míg az ataktikus amorf. Izo- és szindiotaktikus polimereket leggyakrabban Ziegler–Natta-katalizátorok alkalmazásával, koordinációs polimerizációval állítanak elő.

Mindezekből látható, hogy az óriásmolekulák és a belőlük felépülő műanyagok tulajdonságainak módosítására számtalan lehetőség áll a polimerkémikusok rendelkezésére, így a jövő vegyészeinek számára is nyitott az út, hogy újfajta, a kor aktuális kihívásainak megfelelő polimereket állítsanak elő.