

POLIMERIZAZIO-PROZESUAK: ZENBAIT KONTSIDERAZIO ZINETIKO (II)

KATEN POLIMERIZAZIO IONIKOA

Aurreko artikuluan (ikus ELHUYAR 20. zenbakia), katen polimerizazioa aztertzean, bi ataletan bana genezakeela ikusi genuen: erradikalarioa eta ionikoa. Esan ere egin genuen bigarren hau, ionikoa alegia, aurrerago ikusiko genuela, zenbait berezitasun agertzen zuenez. Ordua iritsi da eta hemendik aurrera xede honi lotuko gaitzaizkio.

II-1. ZENBAIT KONTSIDERAZIO OROKOR

Katen polimerizazio ionikoan polimerizazioa aurrera eramaten duen zentru aktiboa ioia, katioia edo anioia da. Prozesu hauen ezaugarri inportantee-
nak hauexek dira:

–**Temperatura.** Prozesu hauek temperatura baxutan ematen dira, jeneralean 0 °C baino baxuagotan.

–**Hastarazleak.** Katen polimerizazio ionikoan, hastarazleek, hasiera-etapatik aparte, polimerizazio osoan zehar hartzen dute parte. Beste hitz batzutan, katalisatzaile gisa jokatzen dute. Honexegatik, PI-ari buruz ari garelarik, oso arrunta da katalisatzaileaz mintzatzea hastarazleaz hitzegin beharrean.

–**Bukaera.** Hauetako zenbait polimerizazioek ez du bukatze-etaparik, eta "polimero bizi" delakoak lortzen dira.

—**Abiadura.** Polimerizazio ionikoen abiadura oso handia izaten da eta maiz zail gertatzen da erreazio-kondizioak ipintzea erreazionatzaileak agortu baino lehen.

— Polimerizazio ionikoen kondizio experimentalak oso birproduzigaitzak dira, eta honen ondorioz ez da polimerizazio-prozesu hau oso ondo ezagutzen.

Monomero jakin bat izanik, polimerizatzeko zein bide eramango duen honen polaritateak eta eratutako ioiaren azido/base indarrek esango digute. Honela, elektroi-emale taldeak dituzten monomeroek karbonio-ioi egonkorak osatuko dituzte eta katalisatzaile kationikoz polimerizatuko dira hobekien. Aldiz, elektroi-hartzaile talde ordezkariak dituzten monomeroek anioi egonkorak osatuko eta katalisatzaile anionikoak beharko dituzte. Honela erradikalezko polimerizazioa bi hauen arteko kasua dela kontsidera dezakegu eta joera berezirik ez duten polimeroak emango dizkigu. Monomero batek hauetako bide bat baino gehiago jarrai dezake polimerizatzeko.

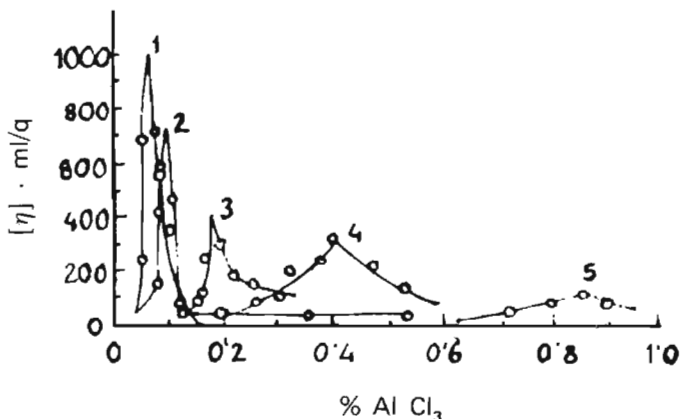
II-2. POLIMERIZAZIO KATIONIKOA

Polimerizazio ionikozko mota honetan, haziz doan zentru aktiboa katioia da. Zentru aktiboak monomero-molekulak itsasten ditu hazteko erradikalezko polimerizazio bezala.

Polimerizazio kationikoak ez dira oso ezagunak eta ulertuak. Jeneralean tenperatura baxutan ematen dira, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tik $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tara, eta oso azkarrak izaten dira. Honela, isobutilenoaren polimerizazioa katalisatzaile gisa segundo labur batzutan AlCl_3 edo BF_3 erabiliaz ematen da. Prozesuaren tenperatura monomeroaren eta aukeratutako katalisatzailearen biziki menpekoa da. Tenperatura baxuak nahi izaten dira albo-erreakzioak gerta ez daitezen. Polimerizazio-prozesua oso sentikorra da zikinkeriekiko, eta honexegatik bai monomeroak eta bai hastarazleak oso puruak izan behar dute. 1. irudian zikinkeriek poliisobutilenoaren polimerizazioan duten eragina ikusten da.

Polimerizazio kationikoa katen polimerizazioa denez erradikalezko polimerizazioari aplikatzen genion eskema zinetikoa erabil dezakegu PK-a deskribatzeko.

Katioia erreazio-ingurunean haz dadin eta nahiko egonkor izan dadin honen karga positiboak nola edo hala konpentsatuta egon behar du, erabiltzen diren disolbatzaileak polaritate baxukoak bait dira. Katalisatzailearen zati batek hartuko du katioi polimerizatzailearen karga positiboa konpentsatzeko funtzioa, zati honek kontra-ioi edo kontra-ioiaren funtzioa beteko du. Funtzio hau karga negatiboa duen zatiari dagokio. (ikus "Disoluzioak, jalkiak eta redox sistemak", Donostiako Kimika Fakultateko taldea, U.E.U., Iruñea 1978).



1. IRUDIA

Poliisobutilenoaren PM-aren dependentsia.

Katalisatzailearen kontzentrazioarekin, disolbatzailearen purutasun ezberdinak kontutan harturik:

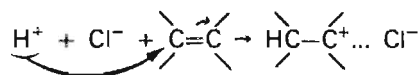
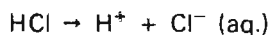
- (1) EtCl hiru aldiz distilatuta, lurrinak H_2SO_4 % 96-tik pasata eta P_2O_5 -z lehortuta.
- (2) EtCl behin distilatuta, lurrinak H_2SO_4 % 96-tik pasata eta P_2O_5 -z lehortuta.
- (3) (2)-tiko EtCl 600 ml eta 300 ml EtCl errektifikatuta nahastuz.
- (4) EtCl errektifikatua.
- (5) (2)-tiko EtCl 1200 ml + EtCl 80 ml distilatuta, lurrinak H_2SO_4 -tik pasata eta P_2O_5 -z lehortuta.

* [Zimal, Z. Vinyl Polymerization, edited by G.E. Ham, vol. 1, part, II, 1st. ed., Marcel Dekker, New York, 1969]

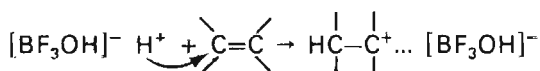
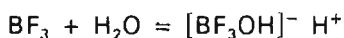
Hasiera:

Polimerizazio kationikoa hasterazleek eragingo dute. Gure kasuan, hastarazleek polimerizazio osoan zehar parte hartzen dutenez, katalisatzaile izenaz izendatzen dira maiz. Polimerizazio kationikoari hasiera emateko lau hastarazle-sistemok ezagutzen dira bereziki.

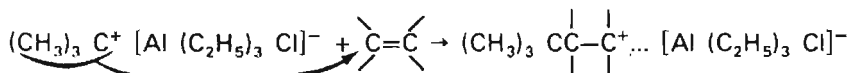
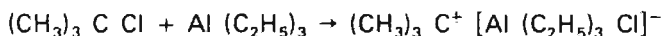
1.—**Azido protonikoak.** Hauen artean HCl, H_2SO_4 , eta Cl_3CCOOH azidoak dira aipagarrienak. Azido hauek erreakzio-ingurunean ionizatu egiten dira azidoari dagozkion protoiak eta anioiak emanez, protoiek monomeroaren lotura bikoitza erasotzen dute katioi hastarazlea osaturik. Bitartean, anioiak kontra-ioiaren papera jokatzen du. Adibidez, azido klorhidrikoa erabiltzen badugu hastarazle gisa beheko erreakzioak izango ditugu:



2.—**Azido aprotonikoak.** Friedel-Crafts-en konposatuak dira jeneralean; hau da, atomo zentral elektroie-maila lotura kobalentez molekula osatzen duten beste atomoekin lotuta. Hauen artean aipagarrienak BF_3 , TiCl_4 , eta AlCl_3 dira. Hastarazleok substantzia protoie-maila bat behar dute hastarazlekide edo kokatalisatzaile gisa. Kokatalisatzaile erabilienak ura eta azidoak dira. Hastarazlea eta hastarazlekideak konplexu bat osatzen dute, zeinek monomeroa erasotzen bait du, polimerizazioari hasiera emanaz. Ikus dezagun nola



3.—**Karbonio-gatzak.** Talde honetan $\text{Al}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3$, $\text{Al}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Cl}$ eta antzeko konposatuak sartzen dira. Hauek ere kokatalisatzailea behar dute; kasu honetan aril eta alkil kloruroak dira erabilienak. Honetan ere hastarazleak eta hastarazlekideak konplexua eratzen dute, zeinek monomeroa erasotzen bait du. Adibide gisa,



4.—**Substantzia katiojenikoak.** Hauetakoak t-BuClO_4 , I_2 eta Ph_3CCl -a ditugu. Hauetako batzuk kokatalisatzaileak behar dituzte.

Propagazioa:

Propagazioan monomero-molekulak hazten ari den katioiari itsasten zaizkio. Propagazioa beheko baldintzen menpekoa da:

1-kontra-ioiaren izaera eta tamaina.

2-hazten ari den katioiaren egonkortasuna; honek monomeroak itsasteko ahalmena emango digu.

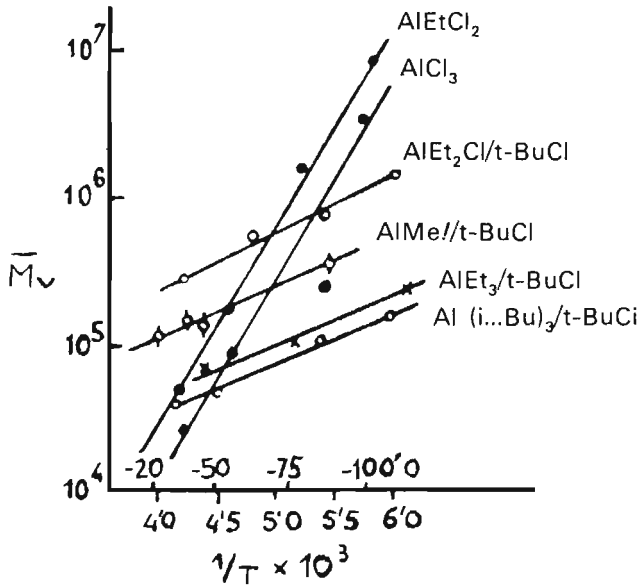
3-Disolbatzailearen izaera; hau da, konstante dielektrikoa eta solbatze-ahalmena.

Propagazioa honela irudika dezakegu,



non P_n + hazten ari den polimeroa eta Ge kontra-ioia bait dira.

2. irudian kontra-ioiaren trukaketak poliisobutenoaren polimerizazioan duen eragina ikusten da. Malda berdineko zuzenen deslekuketek abiadura-konstante desberdinak adierazten dizkigute. Malda-aldaketek erreakziobide desberdina markatzen dizkigute.



2. IRUDIA

Temperaturaren eragina poliisobutilenoaren batezbesteko pisu molekular liskatsuan, zeina aluminiodun sistema katalisatzaile zenbait erabiliaz lortuta bait dago.

[Kennedy, J. P. & Gilham, J. K. Adv. Polym. Sci., 10 (1972), 1]

Disolbatzailearen eraginari lotzen bagatzaizkio, ioien separazioa kontutan hartu beharko dugu. Zera esan nahi dugu, katioiaren eta kontra-ioiaren arteko elkarrekintza eta hauen izaera. Bi ioiok hiru modutan egonkor dira disoluzioan:

1-mBA · honen elkar-lotura kobalente bat osatzen dutela.

2-mB⁺A⁻ · hau da, ioi askeak osatuz; hots, elkarren artean zer-ikusirik izan gabe.

3-mB⁺...A⁻ · bikote elektroniko bat osatuz.

Bi ioiok dauden egoera disolbatzailearen konstante dielektrikoaren eta solbatatze-ahalmenaren menpekoa izango da. Bi baldintzok geroz eta handiagoak izatean ioien separazioa geroz eta handiago izango da; hots, ioi askeak faboratuago izango dira. Bestalde, ioi askeak bikote elektronikoak baino azkarrago propagatzen dira; beraz, zenbait mugaren barruan, konstante dielektriko eta solbatatze-ahalmen altuko disolbatzaileak komeni zaizkigu propagazioa errazteko eta azkartzeko. Honen froga experimentalak da 1. taula:

I. taula. Disolbatzailearen eragina estirenoaren polimerizazio kationikoan

Disolbatzailea	ϵ	k_p
Karbono tetrakloruroa (CCl ₄)	2,3	0,0012
CCl ₄ /CICH ₂ -CICH ₂ = 3:2	5,16	0,4
CCl ₄ /CICH ₂ -CICH ₂ = 1:4	7,0	2,2
1,2-dikloroetano	9,72	10,0

Propagazioa ikusmira zinetikotik begira dezagun oraingo honetan. Erradikalezko polimerizazioan gertatzen zenaren aurka, polimerizazio kationikoaren etapa geldia propagazioa da, eta ez hasiera. Experimentalki, karbokatioi jakin bati dagokion erradikala berau baino egonezinagoa dela ikusi da. Honen ondorioz, hau da, katioien desagertze azkarra dela eta, egoera estazionarioaren hurbilketa polimerizazio kationikoaren eskema zinetikoari aplikatuezina gertatzen da maiz.

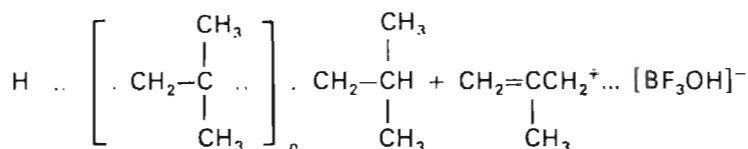
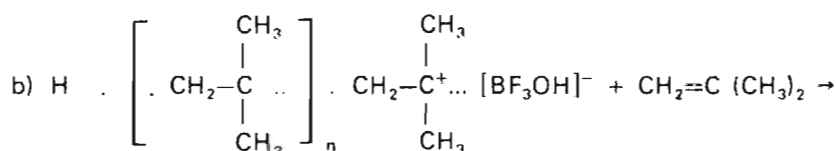
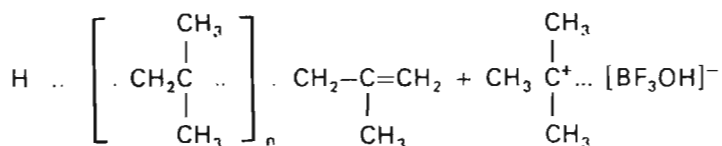
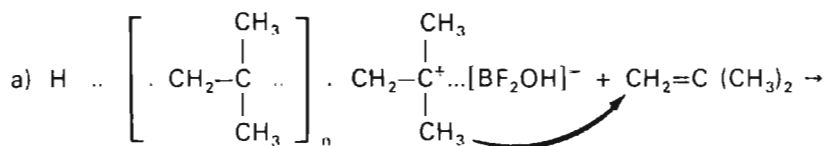
Bukaera:

Bukaera, bai agente apropos bati egindako transferentziaz, bai berezko bukaeraz gertatzen da. Azkeneko hau beti unimolekularra da, erradikalezko polimerizazioan gertatzen zenaren kontra. Berezko bukaera, bestalde, kontraioien izaeraren eta karbokatioiaren egonkortasunaren menpekoa da.

Orotara, bukaeran ematen diren prozesuak lautan bana ditzakegu (*).

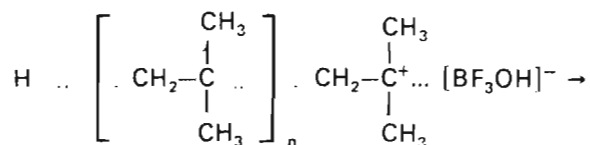
(*) Polisisobutenoaren polimerizazioa BF₃/H₂O sistema katalisatzailea erabiliaz izango da gure ereduak.

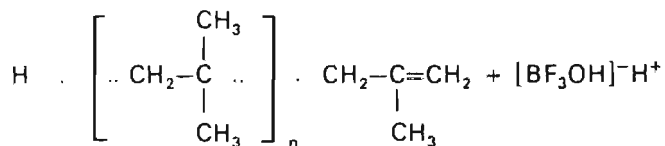
1.—**Transferentzia monomeroari:** hau bi modutan eman daiteke:



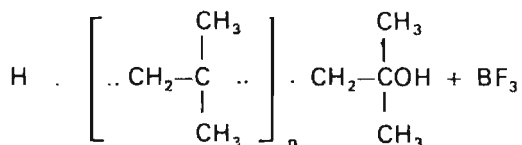
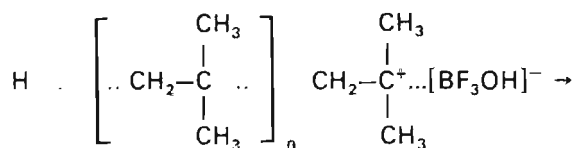
2.—**Transferentzia transferentzi agente bati:** transferentzi agentea disolbatzailea izango da jeneralean.

3.—**Bukaera espontaneo:** beheko erreakzioaz irudikatzen da.





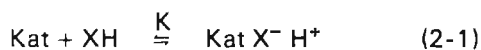
4.—Katea zinetikoaren bukaera: aurreko kasuetan, katea polimerizatzailerik nola edo hala bertsu izan da; bukaera-mota honetan ez da hau gertatzen, eta katea guztiz hiltzen da.



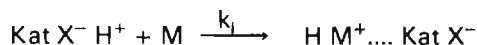
Polimerizazio kationikoaren eskema zinetikoa:

Atal honetan katalisatzaile/kokatalisatzaile sistema hastarazle bat erabiltzen duen polimerizazio kationikoaren eskema zinetikoa ikusiko dugu. Bukara espontaneo dela kontsideratuko dugu. Katalisatzailea Kat-ez, eta kokatalisatzailea XH-ez irudikatuko ditugu.

Hasieraren lehenengo urrats bezala, katalisatzaileak eta kokatalisatzaileak erreakzionatuz konplexu bat osatuko dute,



Konplexuak monomero-molekula bat erasoko du, polimerizazioari hasiera emateko,



Bi etapa hauen artean geldiena bigarrena da, eta beraz azken honek mugatuko digu haste-etaparen abiadura. Hau dela eta, haste-abiaduraren expresioa honela idatzi ahal izango dugu.

$$R_i = k_i [\text{Kat X}^- \text{H}^+] [\text{M}]$$

(2-1) oreka kimikoa kontutan hartzen badugu,

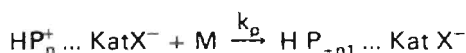
$$K = \frac{[\text{Kat X}^- \text{H}^+]}{[\text{Kat}] [\text{XH}]} \Rightarrow [\text{Kat X}^- \text{H}^+] = K [\text{Kat}] [\text{XH}]$$

eta haste-abiaduraren expresioan jarririk

$$R_i = K k_i [\text{Kat}] [\text{XH}] [\text{M}]$$

lortzen dugu azkenik.

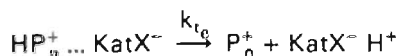
Propagazioa, berriz honela idatz dezakegu,



eta honi dagokion abiaduraren expresioa,

$$R_p = k_p [\text{HP}_n^+ \text{Kat X}^-] [\text{M}] \quad (2-2)$$

Bukaera espontaneoak kontsideratu dugunez, etapa hau unimolekularra izango da. Idatz dezagun,



honi dagokion abiaduraren expresioa idatzirik

$$R_t = k_{te} [\text{HP}_n^+ \dots \text{KatX}^-]$$

Egoera estazionarioaren hurbilketa aplikatzen badugu $R_i = R_t$ izango da, eta honela $[\text{HP}_n^+ \dots \text{KatX}^-]$ -ren balioa kalkulatzetik izango dugu. (*)

$$K k_i [\text{Kat}] [\text{XH}] [\text{M}] = k_{te} [\text{HP}_n^+ \dots \text{Kat X}^-]$$

$$[\text{HP}_n^+ \dots \text{Kat X}^-] = \frac{K k_i}{k_{te}} [\text{Kat}] [\text{XH}] [\text{M}]$$

(*) Kontu handiz aplikatu behar dugu egoera estazionarioaren hipotesia, zeren eta, lehenago esan dugunez, maiz ez bait da betetzen polimerizazio kationikoan.

Azkeneko berdintasun hau (2-2) expresioan ipintzen badugu, propagazio-abiaduraren expresioa lortuko dugu.

$$R_p = \frac{K_p K k_i}{k_{te}} [\text{Kat}] [\text{XH}] [\text{M}]^2$$

Dakigunez, propagazio-etapa polimerizazio kationikoaren etapa geldia da eta, beraz, propagazio-abiadura polimerizazio-abiaduratzat jo dezakegu.

Polimero-molekulen luzera ezagutu nahi badugu, beharrezkoa zaigu katea zinetikoaren luzera zein den jakitea. Polimerizazio kationikoaren bukaera unimolekularra denez, katea zinetikoaren luzerak eta polimerizazio-mailak balio berdina izango dute. Definizioa.

$$v = \frac{\text{propagatze-abiadura}}{\text{katea hilak eratzeko abiadura}}$$

Eta gure kasuan.

$$v = \frac{k_p [\text{HP}_n^+ \dots \text{G}_e^-] [\text{M}]}{k_{te} [\text{HP}_n^- \dots \text{G}_e^-]} = \frac{k_p}{k_{te}} [\text{M}]$$

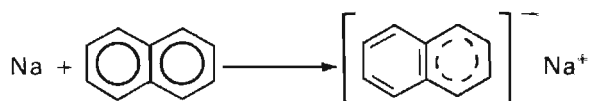
II-3. KATEN POLIMERIZAZIO ANIONIKOA

Elektroi-hartzaile talde ordezkariak dituzten monomeroek emango dute polimerizazio anionikoa. Polimerizazio kationikoa eta anionikoa oso antzekoak dira, beraien bilakaeran desberdintasun funtsezko bat bakarra dutelarik. Polimerizazio kationikoan bukaera oso erraz gertatzen den bitartean, polimerizazio anionikoan aldiz ez da honela gertatzen; eta, gehienetan, PA-k ez du bukaera-etaparik. PA-a bi etapatako prozesua bihurtzen da: hasiera eta propagazioa alegia. Hain zuzen, erreakzioa monomeroa agortzen denean amaitzen da eta polimero "biziak" lortzen ditugu. Izen hau ematen zaie zentru aktibo polimerizatzailea deuseztatu ez delako, eta sistemari monomero gehiago erasten bazaio polimerizazioa birsortzen delako.

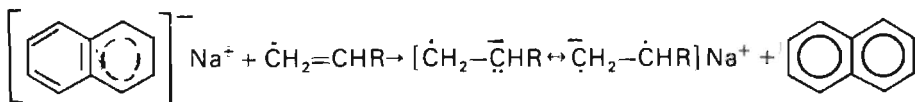
Hasiera eta propagazioa:

Polimerizazio anionikoari hasiera emateko lau sistema hastarazle erabiltzen dira.

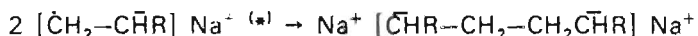
1.-**Metal alkaliarrak eta hauen konplexuak.** Monomeroari elektroia bat transferituz ematen diote hauek polimerizazioari hasiera. Adibidez sodio/naf-taleno konplexua erabiltzen badugu



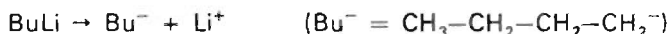
honek monomeroari elektroia transferituko dio



Monomeroari elektroia transferitzean ioi-erradikal espezie egonezina sor-tuko da, zeinen bi erresonantzi hibridoak erreazioan idatzirik bait ditugu. Ioi-erradikal hauek, oso egonezinak direnez, elkarrekin erreazionatuko dute, mutu erradikalarioaren bidez bianioi bat osatuz, zeina bi muturretatik hazitzen hasiko den polimeroa emateko. Idatz dezagun erreazioa,



2.-**Konposatu organometalikoak:** Hauexek dira aipagarrienak, butil litioa, alkil boroak, Grignard-en erreaktiboak. Hasiera bi urratsetan ematen da; lehenengoan hastarazlea ionizatu egiten da, butil litioaren kasuan

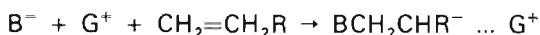
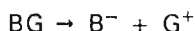


eta bigarren anioiak monomeroa erasotzen du, honi karga negatiboa transfe-rituz eta anioi polimerizatailea sortuz. Katioiak kontra-ioi gisa jotzen du.



Hauek dira polimerizazio anionikoaren katalisatzaile bortitzenak.

3.-**Lewis-en baseak:** Hala nola anilina. Sistema hauen hasiera aurre-koen antzekoa da. BG Lewis-en basea bada.



Zein base erabili, ahula ala bortitza, monomeroaren izaerak esango digu.

(*) Bien arteko hibrido hau idazten dugu, zeren eta hau egonkorrena bait da eta beraz erradikala honen bidez abiatuko bait da.

4.—Energia altuko erradiazioak.

Propagazioa polimerizazio kationikoan ematen den modu antzekoak ematen da PA-an, eta hain zuzen baldintza berdinen menpekoa da. Propagazioa da PA-ren etapa geldia, eta honen ondorioz abiadura-mugatzaila izango da. Propagazioaren baldintza kontrolatzaileak kontra-ioi eta disolbatzailearen izaera izango dira. Azken finean PK-ari buruz esan genuena erabil daiteke PA-az mintzatzean.

PK-ari aplikatu genion eskema zinetikoa ia osorik baliagarria izango zaigu PA-arentzat: bukaera-etaparik ez dagoela hartu beharko dugu kontutan. PA-ari nolabaiteko bukaera definitiboa emateko bide bakarra erreazio-inguruneari transferentzi agente bat eranstea da.

IÑAKI IRAZABALBEITIA

BIBLIOGRAFIA

1. "FUNDAMENTAL OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING"
Anil KUMAL & Santosh K. GUPTA. TATA McGraw-Hill. New Delhi 1978.
2. "AN INTRODUCTION TO THE POLYMER CHEMISTRY"
D. MARGERISON & G. C. EAST. Pergamon. London 1967.
3. "PHYSICAL CHEMISTRY OF MACROMOLECULES"
Charles TANFORD. John Wiley & sons INC. New York 1961.
4. "THE CHEMISTRY OF HIGH POLYMERS"
C.E.H. BAWN. Butterworth & co. London 1948.
5. "INTRODUCCION A LA QUIMICA MACROMOLECULAR"
Georges CHAMPENTIER & Lucien MONNERIE. Espasa-Calpe, S.A. Madrid 1973.
6. "CIENCIA DE LOS POLIMEROS"
Fred W. BILLMEYER Jr. Ed. Reverté, S.A. Barcelona 1975.
7. "ZINETIKA KIMIKOA"
Donostiako kimika fakultateko zientzia taldea. ELHUYAR 14, 15, 16, 17 eta 19. zenbakiak. Donostia 1978-1979.