

Kemi for tiden

**”Levende” polymerisation for nye
strukturer og anvendelser**

Opgaver og arbejdsark
af
Grete Ridder Ebbesen, Virum Gymnasium



Kemi Forlaget

Indledning

Nedenstående opgaver og arbejdsark knytter sig til en tilhørende artikel: **"Levende" polymerisation for nye strukturer og anvendelser**, skrevet af Jørgen Kops, Dansk Polymercenter, Institut for Kemiteknik, DTU - jk@kt.dtu.dk og Grete Ridder Ebbesen, Virum Gymnasium - grete.ridder.ebbesen@virum-gym.dk.

Artiklen er sammen med denne publikation udsendt til alle landets gymnasier, htx-skoler og hf-kurser og er desuden trykt på midtersiderne i **Dansk Kemi, nr. 5**, maj 2001.

Opgaverne/arbejdsarkene behandler ikke kun artiklens indhold, men også grundlæggende teori omkring polymerisationsprocesser. Opgaverne kan således fint anvendes i forbindelse med andet undervisningsmateriale om polymerisationsreaktioner.

***Kemi for Tiden** er et samarbejde mellem Kemilærerforeningen, Kemisk Forening og Kemiingeniørgruppen, der udgivet en række temanumre omhandlende aktuelle kemiske emner indenfor forskningsverdenen.*

Baggrundsgruppen består af: Lars Bank, Kemiingeniørgruppen; Poul Erik Hansen, Kemisk Forening, Jørn Kofod, H. Lundbeck A/S, og Preben Albertsen, Kemilærerforeningen.

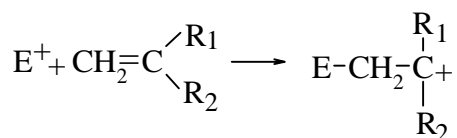
Artikel og opgaver findes desuden på Kemilærerforeningens hjemmeside:

<http://www.ke.gymfag.dk>

Kemi Forlaget
Slotsgade 2³
2000 København K
Telefon: 35 39 00 64
Fax: 35 39 48 14
E-mail: LMFK@skolekom.dk

Arbejdsark om kationpolymerisation

Ved kationpolymerisation initieres polymerisationen ved addition af et elektrofile reagens til et monomermolekyle

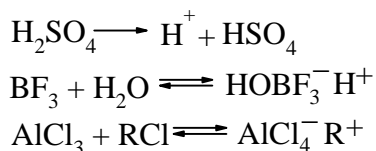


Den dannede ion kaldes en carbokation og kaldes primær, sekundær eller tertiær, hvis det ladningsbærende C-atom er primært, sekundært eller tertiært. Carbokationer er meget reaktive, og for at de skal kunne indgå i polymerisationer, skal de være så stabile som muligt. Stabiliteten aftager i rækkefølgen tertiær, sekundær, primær, og generelt vil primære carbokationer være uegnede ved polymerisationer.

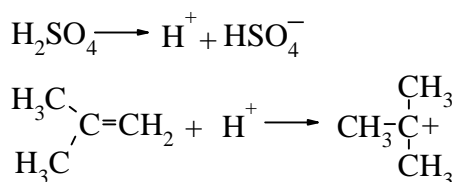
Opgave K1

Hvilken af alkenerne ethen, propen, og 2-methylpropen (isobuten) kan polymerisere ved en kationinitieret polymerisation?

Det elektrofile reagens E^+ er enten en proton H^+ eller en carbokation, og for at få dannet disse benyttes f.eks. svovlsyre H_2SO_4 og Lewissyrene BF_3 og $AlCl_3$. Det elektrofile reagens dannes først ud fra Lewissyrene efter en reaktion med vand eller en anden kationkilde



Både styren (phenylethen) og isobuten (2-methylpropen) polymeriserer med svovlsyre som initiator ved kationpolymerisationer. For polymeriseringen af isobuten er initieringen

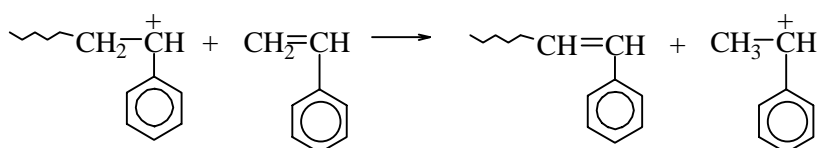


Opgave K2

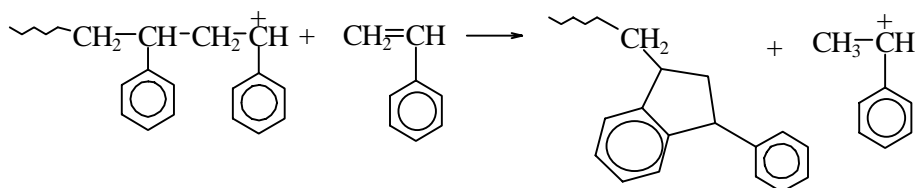
Anfør det tilhørende reaktionsskema for propageringen. Opskriv reaktionsskemaer, der beskriver initieringen og propagering ved den tilsvarende polymerisation af styren.

Kædeoverførsel forekommer meget ofte ved kationpolymerisationer. Således forløber bl.a. følgende reaktioner ved styrens kationpolymerisation med svovlsyre

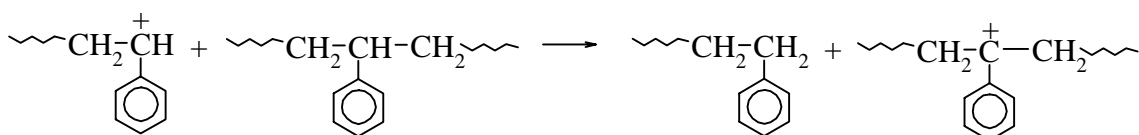
1. Kædeoverførsel til monomer



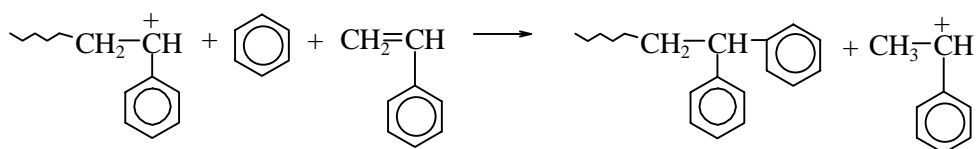
2. Kædeoverførsel ved ringalkylering



3. Kædeoverførsel til en allerede dannet kæde



4. Kædeoverførsel ved reaktion med solventet (opløsningsmidlet) benzen ved elektrofil substitution



Opgave K3

Hvilken af disse sidereaktioner fører til forgreninger i den dannede polymer? I hvilken dannes der en mere stabil carbokation?

Opgave K4

Skriv reaktionsskemaer, som illustrerer kædeoverførsel til monomer og til polymer i kationpolymerisationen af isobuten. Hvilken type overførsel vil være dominerende?

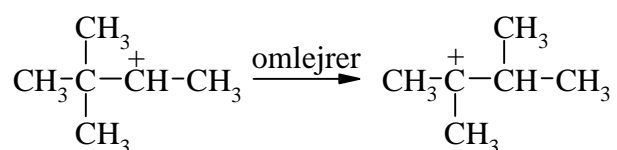
Opgave K5

Skriv reaktionsskemaer, som illustrerer kædeoverførsel til monomer og til polymer i kationpolymerisationen af propen, idet kædeoverførsel til monomer i dette tilfælde er en overførsel af hydridion H^- under dannelse af allylcarbokationen

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2^+$, som er mere stabil end sekundære carbokationer. Giv en forklaring på, hvorfor kationpolymerisation af propen ikke giver et højmolekylært produkt.

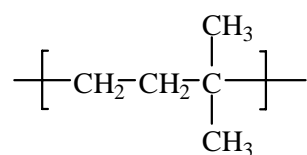
Opgave K6

En reaktion, hvor et atom eller en atomgruppe skifter plads inden for et molekyle kaldes en omlejring. I carbokationer kan der ske omlejringer mellem det ladningsbærende C-atom og et nabocarbonatom (et såkaldt 1,2-shift), hvis den herved dannede carbokation bliver mere stabil, f.eks.



Dette fænomen forekommer også i kationpolymerisationer:

a) Når 3-methyl-1-buten polymeriserer vha. en Lewissyre ved lave temperaturer omlejres et H-atom, så den propagerende carbokation bliver tertiær. Vis, at denne polymerisation fører til en polymer med den strukturelle enhed

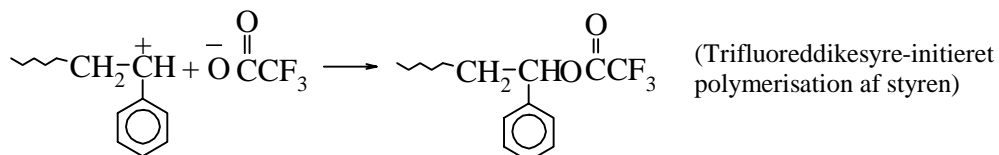


b) Omlejringer i kationpolymerisationer favoriseres ved lave temperaturer. Skriv de strukturelle enheder for polymerene dannet ved kationpolymerisation af 3,3-dimethyl-1-buten og vinylcyclohexan ved lave temperaturer.

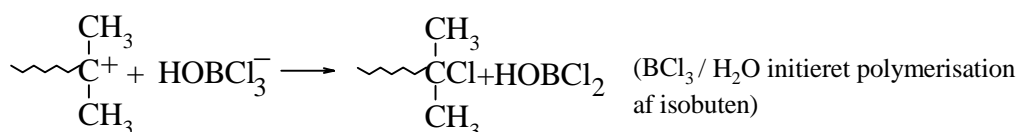
Opgave K7

^1H - og ^{13}C -NMR-spektroskopi afslører, at polymerisation af 4-methyl-1-penten dannes polymerer med fem forskellige strukturelle enheder. Angiv hver af disse. (Vink: sekundære carbokationer kan omlejre til sekundære carbokationer).

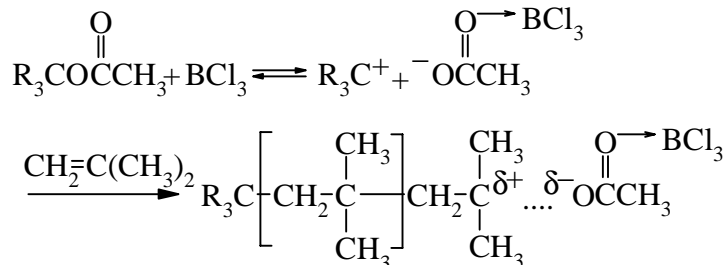
Det er meget svært at give en generel karakteristik af termineringsreaktionerne, da de er svære at skelne fra kædeoverførsler. Den voksende kæde kan f.eks. gå sammen med den negative ion fra initiatoren under dannelse af en kovalent binding



eller der kan f.eks. overføres en chloridion

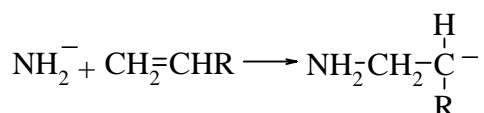


I 1980'erne lykkedes det at gennemføre levende kationpolymerisationer. Polymeriseres f.eks. isobuten med en tertiær ester og BCl_3 dannes en initierende tertiær carbokation, som giver en voksende polyisobutenkæde, hvor der i den aktive ende er et tæt bundet, men stadig aktivt, ionpar



Arbejdsark om anionpolymerisation

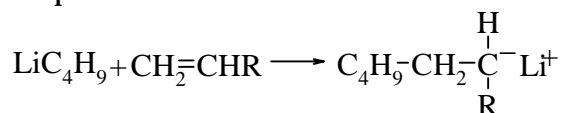
Ved anionpolymerisation indeholder de voksende kæder carbanioner, og som initia-
torer benyttes typisk kaliumamid KNH_2 , n-butyllithium $\text{Li}-\text{C}_4\text{H}_9$ og natrium Na .
Kaliumamid anvendes i det polære opløsningsmiddel ammoniak og polymerisatio-
nen initieres af amidionen NH_2^- , der reagerer med monomeren ved en nukleofil ad-
dition



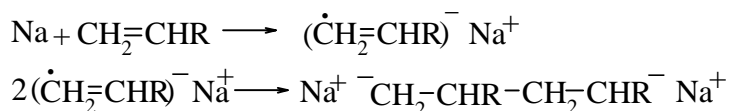
Opgave A1

Acrylonitril $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ polymeriserer i flydende ammoniak med kaliumamid
 KNH_2 som initiator ved anionpolymerisation. Opskriv reaktionsskemaer med
stregformler for initiering og propagering.

Alkalimetallalkylet n-butyllithium $\text{Li}-\text{C}_4\text{H}_9$ anvendes i ikke polære opløsnings-
midler, og i disse vil den propagerende carbanion og lithiumionen udgøre et tæt
bundet ionpar

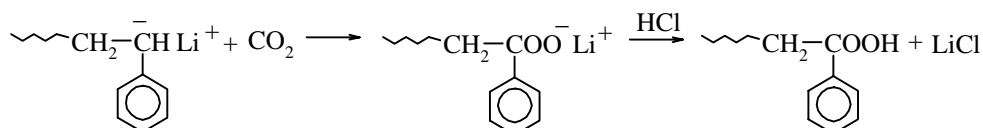
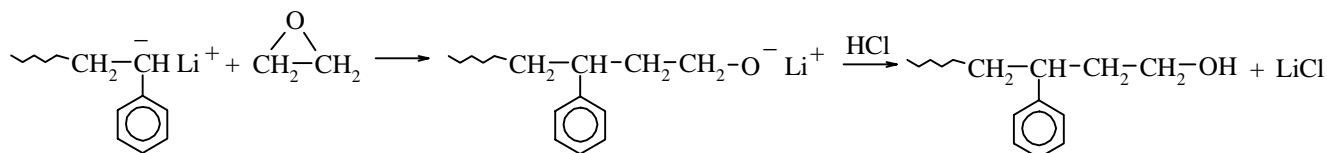
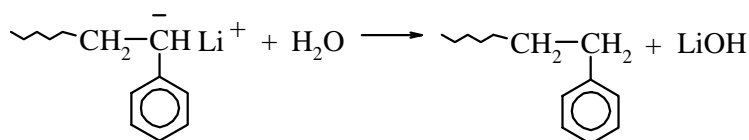


Med natrium som initiator dannes ved elektronoverførsel først en radikal-carb-
anion, som derefter dimeriserer til en dicarbanion



og dermed vil der ske kædevækst i begge ender af den propagerende kæde.

Termineringsreaktionerne kombination og disproportionering forekommer ikke på
grund af frastødning mellem carbanionerne, og ofte vil det aktive centrum være be-
varet, når monomeren er opbrugt og destrueres først ved tilsætning af endnu et re-
agens. For polystyryllithium-ionparret kan man anvende vand, alkoholer, car-
bondioxid m.m. f.eks.

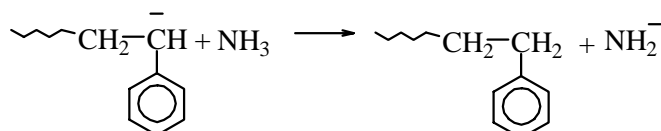


Disse reaktioner kan i øvrigt benyttes til fremstilling af polymerer med specifikke endefunktionelle grupper.

Opgave A2

Polystyryllithium-ionparret reagerer også med alkoholer ved en reaktion, der minder meget om reaktionen med vand. Skriv reaktionsskemaet for denne reaktion.

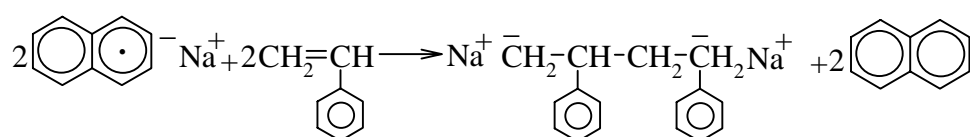
Kædeoverførsler sker primært til opløsningsmiddel eller monomer. For den amid-initierede polymerisation af styren i ammoniak sker en kædeoverførsel til ammoniak ifølge



Opgave A3

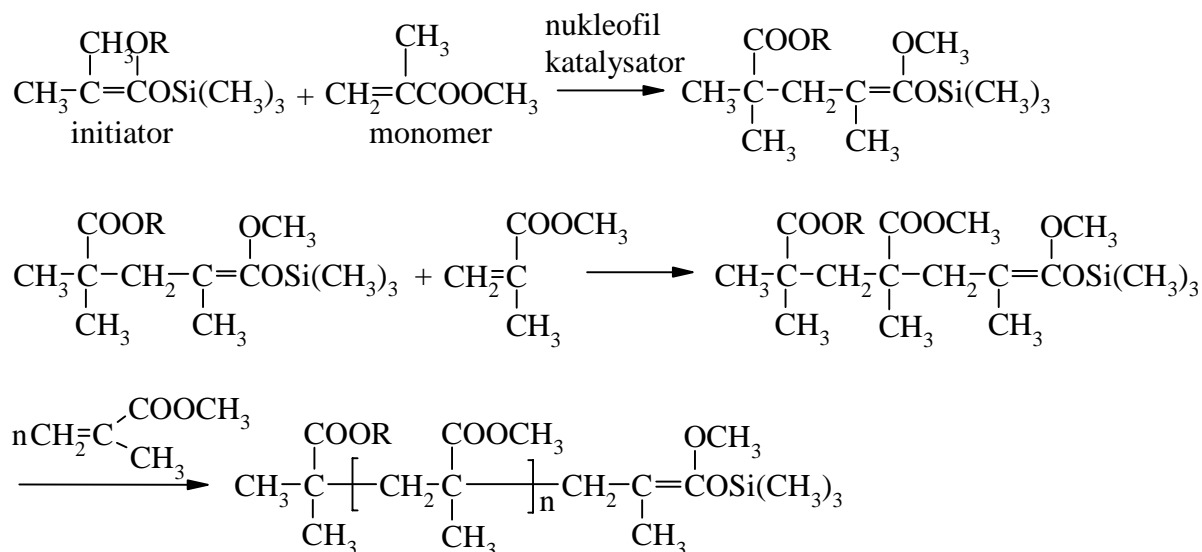
Kædeoverførsel til monomer forekommer i anionpolymerisation af acrylonitril. Opskriv reaktionsskemaet for kædeoverførslen.

Kædeoverførsler forekommer ikke særligt hyppigt. På grund af de relativt få side-reaktioner ved anionpolymerisationer, lykkedes det allerede i 1956 at polymerisere styren ved en levende anionpolymerisation med natriumnaphtalid som initiator i opløsningsmidlet tetrahydrofuran



Den grønne farve fra natriumnaphtalid erstattedes næsten øjeblikkeligt med den røde farve fra styrylradikalerne, og denne holdt sig til monomeren var opbrugt. De dannede polystyrylradikaler termineredes ved hjælp af carbondioxid.

En variant af anionpolymerisation som fører til levende polymerisation af acrylmonomerer $\text{CH}_2 = \text{CR}_1\text{COOR}_2$ kaldes Group Transfer Polymerization (GTP). Methylmetacrylat kan polymerisere ved GTP ifølge



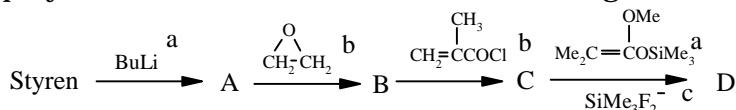
I hvert trin i propageringen overføres $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -gruppen til oxygenet i carbonylgruppen i den indkommende monomer, heraf navnet.

Opgave A4

Redegør for omlejringerne af bindingerne i propageringstrinnet i ovenstående GTP.

Opgave A5

Den følgende række af reaktioner er blevet benyttet til at fremstille kamformede polymerer. Anfør strukturen af A, B, C og D.



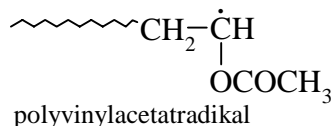
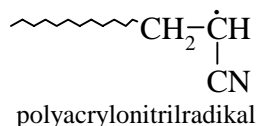
^a Initiator

^b Ækvivalent stofmængde

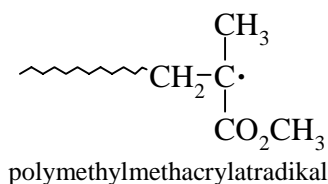
^c Katalysator

Opgave R3

Polyacrylonitrilradikaler kobler, mens polyvinylacetatradikaler disproportionerer



Angiv reaktionsskemaer for de to termineringsreaktioner.
Polymethylmethacrylatradikaler



kan disproportionere på to måder. Angiv de tilhørende reaktionsskemaer

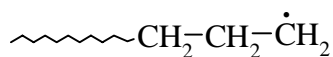
Opgave R4

En monomer bringes til at polymerisere ved brug af benzoylperoxid mærket med C-14 i benzenringen. Analyser viser, at polymeren i gennemsnit indeholder 1,27 mærkede phenylgrupper per molekyle. Beskriv termineringen, idet det antages at der ikke fandt kædeoverførsler sted under polymerisationen.

Opgave R5

Polyethen, produceret ved en fri radikal polymerisation under en højtryksproces, er meget forgrenet og mange af sidekæderne indeholder kun et lille antal C-atomer. De korte sidekæder opstår ved en intramolekylær kædeoverførsel, kaldet backbiting, hvor der primært dannes 5-leddede eller 6-leddede cykliske transition states.

Tegn udfra kæderadikalet



de to mulige radikaler dannet ved backbiting via de nævnte transition states.

Arbejdsark om middelmolarmasser og molekylmassefordeling

En polymer består af molekyler med mange forskellige længde og strukturer. For kommercielt anvendt polyethen ligger molekylmasserne typisk mellem 10^5 - 10^6 u, mens visse polyamider kan anvendes med molekylmasse på kun mellem 15.000 - 20.000 u. Ligesom for andre stoffer (f.eks. fedtstoffer) med varierende molekylsammensætning erstattes begrebet molarmasse med "middelmolarmasse". Antalsmiddelmolarmassen M_n er givet ved

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

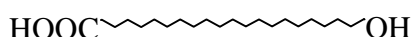
hvor n_i er stofmængden af molekyler med molarmassen M_i . $\sum n_i M_i$ er den samlede masse af polymeren og $\sum n_i$ er den samlede stofmængde. Antalsmiddelmolarmassen kan bestemmes eksperimentelt ved f.eks. at udnytte polymerens kolligative egenskaber eller ved analyser, der involverer endegrupperne.

Opgave M1

For to prøver af polymerer har man fundet, at prøve 1 indeholder 9 mol molekyler med molarmassen 30.000 g/mol og 5 mol med molarmasse 50.000 g/mol, mens prøve 2 indeholder 10 mol molekyler med molarmasse 10.000 g/mol og 4 mol med molarmassen 105.000 g/mol. Beregn antalsmiddelmolarmassen M_n for hver af polymerprøverne.

Opgave M2

En prøve på 0,5000 g af en polyester



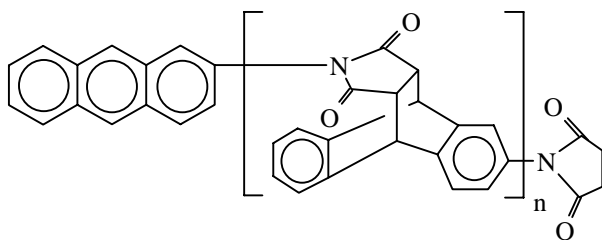
bringes til at reagere med en ækvivalent mængde af eddikesyreanhydrid. Efter reaktionen titreres reaktionsblandingen med 0,0102 M KOH. Ækvivalenspunktet nås efter tilsætning af 8,17 mL KOH-opløsning.

Opskriv reaktionsskemaet for polyesterens reaktion med eddikesyreanhydrid, når det oplyses, at eddikesyreanhydridet kun reagerer med hydroxyendegruppen i polymeren.

Bestem polyesterens antalsmiddelmolarmasse.

Opgave M3

Bestem ved brug af Lambert-Beers lov antalsmiddelmolarmassen af et polyimid med strukturen



når en opløsning på 0,50g/L på grund af anthracen endegruppen giver en absorbans på 0,28 ved 380nm i en 1 cm kuvette. Ekstinktionskoefficienten er 7800 L/(mol cm) ved 380nm.

Hvor mange strukturelle enheder indgår i gennemsnit per polymermolekyle?

Opgave M4

Bestem frysepunktssænkningen, kogepunktsforhøjelsen og det osmotiske tryk for en 1,00% vandig opløsning af en polymer med antalsmiddelmolarmasse på 50.000 g/mol.

Vægtmiddelmolarmassen M_w defineres tilsvarende som

$$M_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

hvor w_i er den samlede masse af molekyler med molarmasse M_i og $\sum w_i$ er den totale masse. Vægtmiddelmolarmassen bestemmes eksperimentelt f.eks. ved spredningsforsøg, ultracentrifugering og viscosimetri.

Vægtmiddelmolarmassen vil, på nær for stoffer som kun indeholder en slags molekyler, være større end antalsmiddelmolarmassen altså $M_w \geq M_n$. Hvis molekylerne masser ligger indenfor et lille interval, vil M_n og M_w være tæt på hinanden og M_w/M_n bliver et tal tæt på 1. Forholdet M_w/M_n kaldes polydispersitetsindekset og jo snævrere molekylmassefordeling er, desto nærmere kommer polydispersitetsindekset på 1. Indekset bruges derfor som et mål for, hvor bred molekylmassefordelingen er.

Opgave M5

Beregn vægtmiddelmolarmassen for de to polymerprøver i den første opgave og de tilsvarende polydispersitetsindeks.

Opgave M6 (matematik)

En polymerprøve tænkes at bestå af n_1 mol molekyler med molmasse M_1 og n_2 mol med molarmasse M_2 .

Vis at $M_w \geq M_n$ og at $M_w = M_n$ kun gælder hvis $M_1 = M_2$.

(Vink: $2M_1M_2 \leq M_1^2 + M_2^2$ fordi $(M_1 - M_2)^2 \geq 0$)

Selve molekylmassefordelingen er med til at bestemme polymerens fysiske/mekaniske egenskaber. Polystyren med en bred molekylmassefordeling har andre egenskaber og dermed anvendelser end polystyren med en snæver molekylmassefordeling, det også selv om de to polymerer har samme antalsmiddelmolar-masser.

Blandt metoder til bestemmelse af molekylvægtsfordeling kan nævnes massespektrometri, GPC (Gel Permeation Chromatography), fraktionel opløsning, fraktionel bundfældning og TLC.

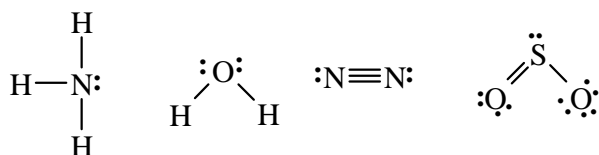
I GPC sendes en opløsning af polymeren gennem en chromatografisøjle pakket med et meget porøst materiale, som separerer molekylerne efter størrelse, idet mindre molekyler har lettere ved at diffundere ind i porerne og dermed passerer langsommere gennem kolonnen. Efter passage gennem søjlen sendes opløsningen gennem flere detektorer, hvis signaler kan optegnes som et chromatogram, som så ved hjælp af kalibreringskurver giver molekylmassefordelingen.

Ved fraktionel opløsning benyttes chromatografisøjle pakket med f.eks. fint sand eller glasperler betrukket med polymeren. Først sendes et nonsolvent igennem søjlen efterfulgt af nonsolvent tilsat en stadig stigende mængde solvent. Til at starte med, når der kun er en lille mængde solvent, opløses kun de mindste polymolekylerne, men efterhånden opløses også de større molekyler.

Ved fraktionel bundfældning startes med en opløsning af polymeren, som så tilsættes små portioner nonsolvent, indtil der udfældes de tungeste polymolekyler. Bundfaldet fjernes (f.eks. ved filtrering) og der tilsættes yderligere nonsolvent. Bundfaldet fjernes på ny og denne procedure gentages så mange gange som det er nødvendigt.

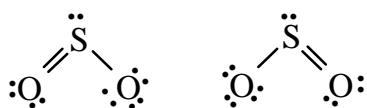
Arbejdsark om Lewis-struktur og resonans

Stregformler (strukturformler) bruges til at beskrive et molekyles opbygning og dermed forklare dets egenskaber. Når man tegner en stregformel, laver man en overskuelig "model", som er nem at arbejde med, men ofte er utilstrækkelig (for grov). Den første "forbedring" kan man opnå ved at medtage de ledige elektronpar på atomerne. Når man gør det, kaldes strukturformlen ofte for Lewis-strukturen. Eks.:



Da en dobbeltbinding er kortere end en enkeltbinding, skulle der på baggrund af den angivne Lewis-struktur for svovldioxid være forskel på bindingerne til oxygen, hvilket ikke passer med eksperimentelt fundne data, som viser at de to bindinger er fuldstændigt ens. Spørgsmålet er så hvorledes man kan forklare dette ved hjælp af Lewis-strukturer.

For svovldioxid er det muligt at tegne to Lewis-strukturer



og svovldioxidmolekylets struktur beskrives derfor bedre som gennemsnittet af disse. Bindingerne mellem svovl og oxygen bliver gennemsnittet af en enkelt og en dobbeltbinding, hvilket svarer til at der, ud over enkeltbindingerne mellem atomerne, er et elektronpar, der deles mellem alle tre atomer. De to elektroner kaldes delokaliserede. De forskellige Lewis-strukturer for et molekyle kaldes resonansformer og et molekyles struktur beskrives bedst som et vejet gennemsnit af dets resonansformer. Resonansformerne angives med \leftrightarrow imellem

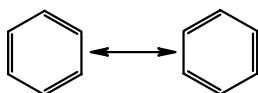
Opgave L1

Tegn de tre resonansformer for SO_3 .

Hvor mange elektroner er delokaliserede?

Opgave L2

For benzen findes de to velkendte Kekulé-strukturer

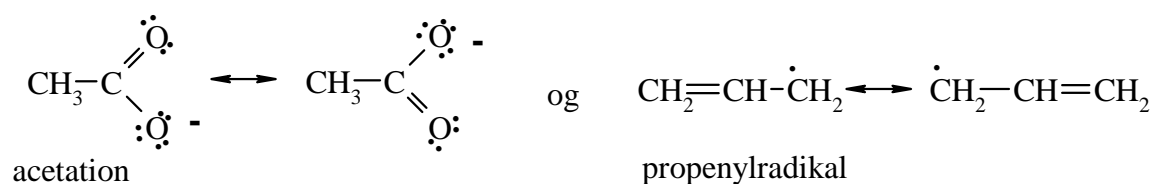


men der findes mange andre resonansformer. Tegn fem af disse.

De forskellige resonansformer bidrager ikke nødvendigvis lige meget til molekylets struktur og der findes regler for hvilke former der har størst betydning. For benzen er det primært Kekulé-strukturerne, der bidrager til benzens struktur med ca. 39% fra hver af de to former. Når man i sin beskrivelse af et molekyle tager hensyn til resonansformerne, får man en beskrivelse som repræsenterer et molekyle med lavere energi end de enkelte resonansformerne, og man omtaler molekylet som resonansstabiliseret.

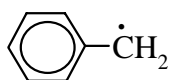
Ioner og radikaler kan også resonansstabiliseres:

Eks.:



Opgave L3

Tegn resonansformerne for carbonationen CO_3^{2-} og benzylradikalet



I artiklen vises på fig. 7 tre initiatorer for ATRP, som alle indeholder aktiverede halogenatomer. Halogenatomerne fraspaltes nemlig relativt nemt, fordi det resterende radikal er resonansstabiliseret.

Opgave L4

Tegn resonansformerne for disse radikaler.

Opgave L5

Mens næsten alle vinylmonomerer $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ kan polymerisere ved radikalpolymerisation, har strukturen af radikalet R stor betydning for, om monomeren kan polymerisere ved en ionisk polymerisation. Ved kationpolymerisationer skal R være elektrondonerende f.eks. en alkylgruppe, en phenylgruppe, en alkoxygruppe OR_1 , mens anionpolymerisationer kræver elektrontiltrækkende grupper som cyanogruppen og carbonylgrupper COR_1 . De propagerende carbokationer/ carbanioner vil ofte være resonansstabiliserede.

Tegn resonansformer for den aktive kædeende ved kationpolymerisation af vinyl-ether $\text{CH}_2 = \text{CHOR}$ og ved anionpolymerisation af acrylonitril $\text{CH}_2 = \text{CHCN}$ og methylacrylat $\text{CH}_2 = \text{CHCO}_2\text{CH}_3$.

Styren kan polymerisere både kationisk og anionisk.

Tegn resonansformer for aktive kædeende ved hver af de to polymerisationsprocesser.