

## 4. Ketenpolymerisatie (ook wel additiepolymerisatie of kettingreactie)

### 4.1 Inleiding

Bij stap-groei polymerisatie reacties is het vaak nodig om multifunctionele monomeren toe te voegen om polymeren met een hoog molecuulgewicht te verkrijgen. Dit is niet het geval bij de in dit hoofdstuk te behandelen *additiepolymerisatie*. *Lange ketens worden gemakkelijk verkregen* bijvoorbeeld van vinyl verbindingen met de algemene structuur  $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{R}_2$ . dit zijn bifunctionele monomeren, waar de speciale reactiviteit van de  $\pi$ -binding tussen de twee koolstofatomen ervoor zorgt dat een herrangschikking kan plaatsvinden als deze wordt geactiveerd door vrije radicalen of ionische initiatoren. Het radicaal of ion-ketenuiteinde dat aldus wordt gecreëerd kan weer reageren met een nieuw monomeer. Zo kan de reactie doorgaan en een lange keten vormen totdat het ion of radicaal ketenuiteinde wordt gestopt door een terminatiereactie.

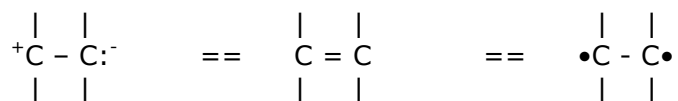
Bij *kettingreacties* wordt *een keten dus in een relatief zeer korte periode opgebouwd* en dan uitgesloten van verdere deelname aan de reactie. Dit in tegenstelling tot bij stappolymerisaties waar juist de groeitijd van alle ketens in principe gelijk is aan de totale reactietijd.

Kettingreacties kunnen volgens verschillende kettingmechanismen geschieden:

- Radicaalpolymerisatie met radicaal-eindgroepen ---C•
- Cationische polymerisatie met carbonium-eindgroepen ---C<sup>+</sup>
- Anionische polymerisatie met carbanion-eindgroepen ---C<sup>-</sup>
- Ziegler-Natta polymerisatie met gecoördineerde eindgroep ---C...Ti

Het hangt van de aard van de substituent(en)  $\text{R}_1$  en  $\text{R}_2$  af welk type ketenpolymerisatie men op een bepaald monomeer kan toepassen. De wisselwerking door electronegativiteit en/of resonantie van de substituenten met het eindstandig radicaal, carboniumion of carbanion is hierbij bepalend en kan redelijk voorspeld worden. Deze wisselwerking zorgt er ook voor dat het actieve eindstandige C-atoom een gesubstitueerd C-atoom blijft, hetgeen betekent *dat kop-staart-additie sterk overheerst*.

Beschouw onderstaand schema waarin de verschillende "reactie" mogelijkheden van de dubbele binding staan gegeven:

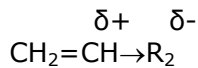


Figuur 4.1 Reactiemogelijkheden rond de dubbele binding.

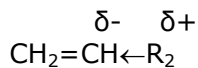
TIP:

Kijk voor overzicht reacties en animaties die bij H4 horen eens op site <http://www.cem.msu.edu/~reusch/VirtualText/polymers.htm#polmr1>

Bij de meeste monomeren is de groep  $R_1$  of een H-atoom (er is dan sprake van een zogenaamde *vinylgroep*) of een  $CH_3$ -groep. Om het gemakkelijk te houden gaan we in dit voorbeeld even uit van een H. De groep  $R_2$  kan dan worden geclassificeerd als een elektronen zuigende groep.



Of een elektronen stuwende groep:



Beide type groepen veranderen de ligging van de electronenwolk van de  $\pi$ -binding. Daarmee bepalen ze of er bij voorkeur een radicaal, anion of cation zal worden gestabiliseerd. In het algemeen reduceren *elektronenzuigende* groepen als  $-CN$ ,  $-COOR$  en  $CONH_2$  de elektronendichtheid bij de dubbele binding en *bevorderen* ze *propagatie door anionen*.

Groepen die de elektronendichtheid rond de dubbele binding juist vergroten (*elektronenstuwende* groepen), *bevorderen* juist een *aanval door cationische initiatoren*. Tijdens de additie worden de cationische centra gestabiliseerd door resonantie. Voorbeelden van elektronenstuwende groepen zijn: alkenyl, alkoxy en fenyl groepen. Alkyl groepen leiden niet tot cationische initiaties tenzij er sprake is van 1,1'-dialkyl monomeren of alkyldiënen. Er zijn dan wel heterogene katalysatoren nodig.

Vanwege de elektrische "neutraliteit" is de vrije radicaalinitiator het minst selectief en meer algemeen bruikbaar omdat de meeste substituenten wel kunnen voorzien in wat resonantiestabilisatie van zo'n radicaal. Enkele voorbeelden van substituenten en bijbehorend propagatiemechanisme met initiator staan gegeven in tabel 4.1.

Tabel 4.1 Effect van substituenten op de keuze van het initiator type (en daarmee het reactie type)

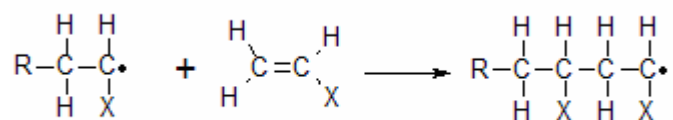
Monomeer		Initiator		
		Vrije radicaal	anionisch	cationisch
ethyleen,	$CH=CH_2$	+	-	+
1,1'-dialkylefin,	$CH_2=CR_1R_2$	-	-	+
Vinyl ethers,	$CH_2=CHOR$	-	-	+
Vinyl haliden,	$CH_2=CH(Hal)$	-	-	-
Vynyl esters,	$CH_2CHOCOR$	+	-	-
Methacrylic esters,	$CH_2=C(CH_3)COOR$	+	+	-
Acrylnitril,	$CH_2=CHCN$	+	+	-
Styreen,	$CH_2=CHPh$	+	+	+
1,3-Butadieen,	$CH_2=CH-CH=CH_2$	+	+	+

## 4.2 Radicaalpolymerisaties

### Free radical (vinyl) polymerisation (engels) Free radical (vinyl) polymerization (amerikaans)

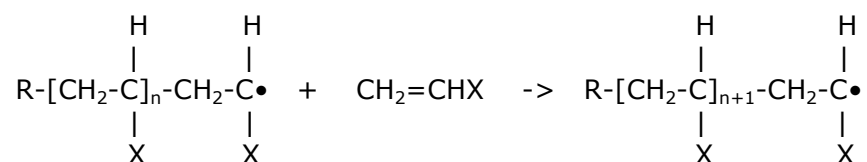
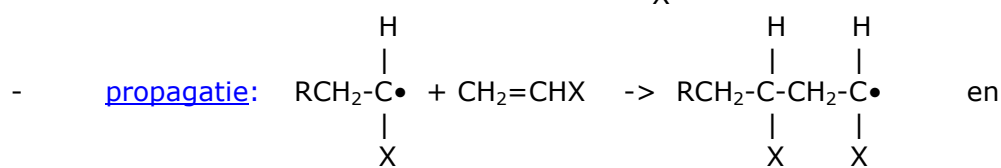
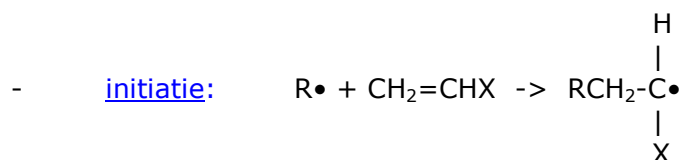
#### 4.2.0 Principe

De polymerisatiereactie vindt plaats via een groeiende keten met als actief ketenuiteinde een radicaal. De propagatie reactie is:



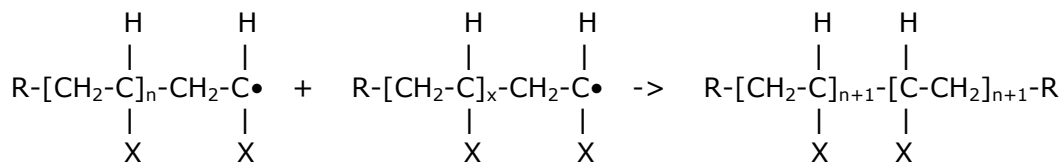
#### 4.2.1 Vrije radicaalpolymerisaties

Het reactieschema van een radicaalpolymerisatie ziet er als volgt uit:

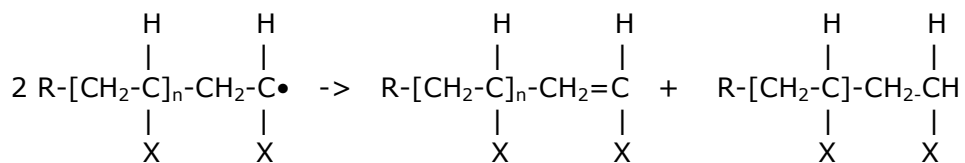


- [terminatie](#):

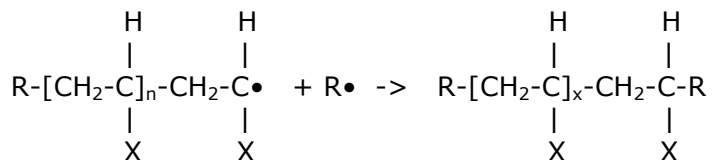
via *combinatie* van radicalen:



via *disproportionering*:



Via combinatie met een primair radicaal:



Bij de terminatie door disproportionering abstraheert het ene radicaaluiteinde een H-atoom van de naburige CH<sub>2</sub>-groep in het andere ketenuiteinde.

In het polymerisat product kunnen in principe drie soorten moleculen voorkomen:

R-[-CH<sub>2</sub>CHX-]<sub>n</sub>-R na combinatie, twee initiatorfragmenten R per keten

R-[-CH<sub>2</sub>CHX-]<sub>n</sub>-H na disproportionering, één initiatorfragment R per keten

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{R}-[-\text{CH}_2\text{CHX-}]_{n-1}-\text{CH}=\text{C} \\ | \\ \text{X} \end{array}$$
 na disproportionering, maar nu met de onverzadigde eindgroep

Het aantal fragmenten R en onverzadigde eindgroepen kan men door kwantitatieve analyse vaststellen.

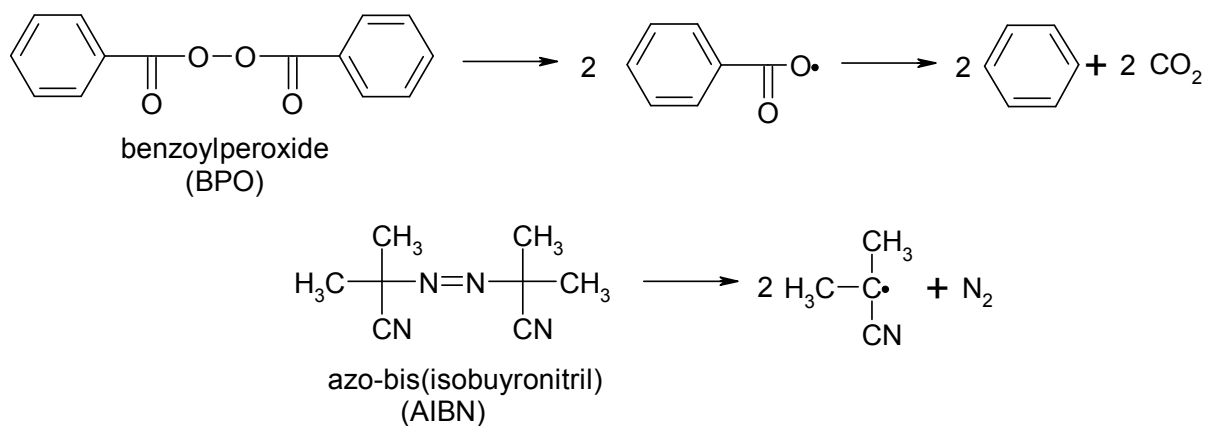
## 4.2.2 Initiatoren

Een effectieve *initiator* is een molecuul welke wanneer het wordt onderworpen aan warmte, elektromagnetische straling of een chemische reactie, een homolytische splitsing ondergaat en daarbij een radicaal vormt met een grotere reactiviteit dan het monomeerradicaal. Verder moet een goed radicaal lang genoeg stabiel zijn om te kunnen reageren met een monomeer.

### Radicaalbronnen

#### 1. Radicalen door thermisch uiteenvallen van een molecuul

De meest bekende initiatoren zijn de peroxides en de azoverbindingen, bijvoorbeeld benzoylperoxide (BPO) en azo-bis(isobutyronitril) (AIBN). De ontledingsreacties zijn:



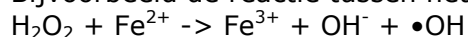
Figuur 4.2 Ontledingsreacties van benzoylperoxide (BPO) en azo-bis(isobutyronitril) (AIBN).

#### 2. Vorming van radicalen door fotolyse

Fotolyse is toepasbaar bij metaalioidides, "metalalkyls" en azoverbindingen. AIBN ontleedt bijvoorbeeld bij een straling met een golflengte van 360 nm.

#### 3. Radicaalvorming door redoxreacties

Bijvoorbeeld de reactie tussen het ijzer tweeplus ion en waterstofperoxide in oplossing:



Een soortgelijke reactie wordt verkregen als met Cerium(IV)sulfaat oxideert met een alcohol:



#### 4 Persulfaten: $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightarrow 2\text{SO}_4^{\bullet-}$

Persulfaten worden gebruikt als radicaalvormers bij emulsiepolymerisaties (zie H 6.5). de hierboven gegeven ontledingsreactie vindt plaats in de waterige fase.

#### 5. Ioniserende straling: $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ - of rontgenstraling

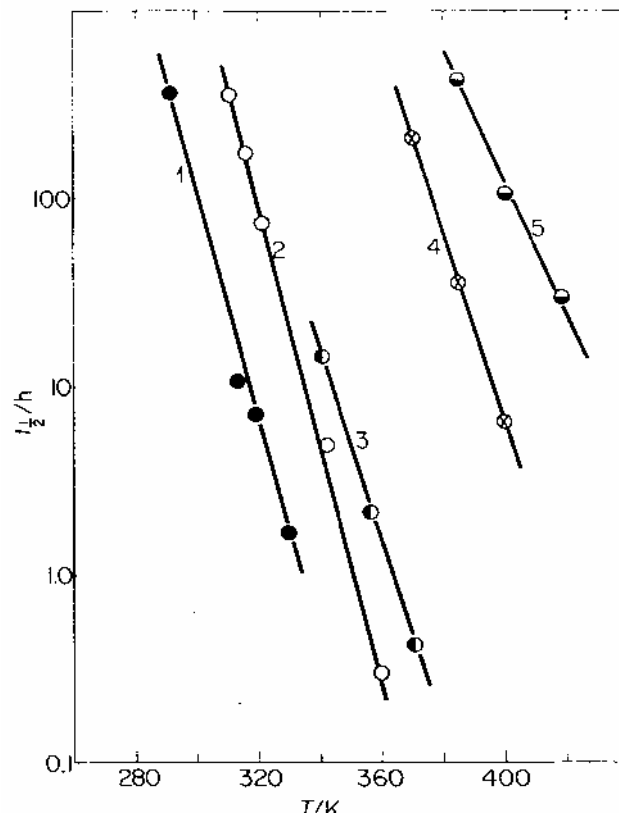
Ioniserende straling als  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ - of rontgenstraling kan eveneens worden gebruikt om een polymerisatie te initiëren.

Initiatoren die thermische degradatie ondergaan moeten worden geselecteerd op de temperatuur waarbij de radicalen worden geproduceerd. Voor een initiatorconcentratie van 0.1 M is een bruikbare vuistregel dat de snelheid van radicaalproductie ongeveer in de orde van  $10^{-6}$  tot  $10^{-7}$  mol.dm<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup> moet zijn, wat overeenkomt met een  $k_d$  van  $10^{-5}$  tot  $10^{-6}$  s<sup>-1</sup> in een temperatuurgebied van 320-420 K. De meeste polymerisaties worden in dit temperatuurgebied uitgevoerd. De splitsingssnelheid in radicalen staat voor enkele

veelgebruikte initiatoren gegeven in tabel 4.2. De temperatuur waarbij de polymerisatie moet plaatsvinden wordt onder andere gebaseerd op deze gegevens. De halfwaarde tijden van deze initiatoren staan gegeven in figuur 4.3, uitgezet als functie van de temperatuur.

Tabel 4.2 Enkele initiator dissociatiesnelheidsconstanten en het aanbevolen temperatuurgebied voor gebruik.

Initiator type	snelheidsconstante (s <sup>-1</sup> )	temperatuurgebied (K)
RC(O)OO(O)CR		
R = Et	$k = 10^{14} \exp(-146 \text{ kJ/RT})$	382-402
R = Bu'	$k = 6,3 \times 10^{15} \exp(-157 \text{ kJ/RT})$	377-395
RN=NR		
R = Me <sub>2</sub> C(CN)	$k = 1,8 \times 10^{15} \exp(-128,7 \text{ kJ/RT})$	310-240
R = PhCHMe	$k = 1,3 \times 10^{15} \exp(-152,6 \text{ kJ/RT})$	378-398
R = Me <sub>2</sub> CH	$k = 5 \times 10^{13} \exp(-170,5 \text{ kJ/RT})$	453-473



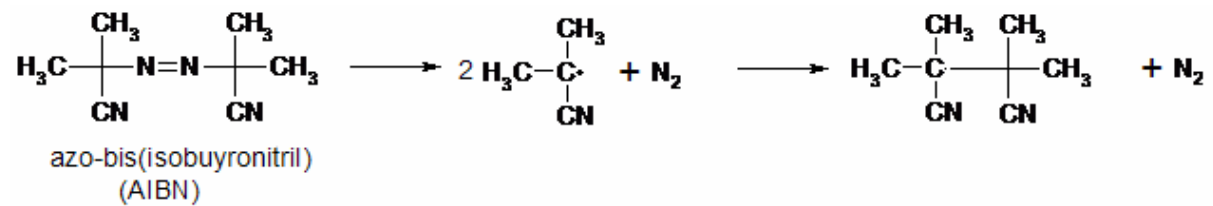
Figuur 4.3 Halfwaardetijden  $t_{1/2}$  voor peroxide initiators:  
 1 = isopropyl percarbonaat;                      2 = 2,2'- azo-bis(isobutyronitril)  
 3 = benzoylperoxide (BPO);                      4 = di-terair-butylperoxide;  
 5 = cumeenhydroperoxide;

Bovenstaande data gebruikt een polymeerchemicus om een correcte selectie te maken van de polymerisatiecondities. Opgemerkt moet worden dat de hierboven gegeven data wel oplosmiddel afhankelijk zijn. Dit soort data kunnen dus slechts worden gebruikt als een indicatie om juiste condities af te schatten.

### 4.2.3 Initiator efficiëntie

Hoewel het uiteenvallen van een initiator molecuul met 100% efficiëntie *kan* verlopen, dan nog kan de keteninitiatie die dat oplevert minder dan 100 procent efficiënt zijn. In een kinetische analyse wordt de effectieve radicaal concentratie aangegeven met behulp van een *efficiëntie factor*  $f$ , welke altijd kleiner dan 1 is, als slechts een deel van de gegenereerde radicalen effectief is in het creëren van een ketenradicaal. Inefficiënte ketenpropagatie kan een gevolg zijn van nevenreacties tijdens het opsplitsen van de initiator. Een voorbeeld hiervan wordt hierna besproken.

*Primaire recombinatie* kan optreden als de diffusie van radicaal fragmenten in de oplossing traag is en het zogenaamde '*kooi*' effect leidt dan tot:



Het oplosmiddel speelt gewoonlijk een belangrijke rol. De  $f$ -waarde van de benzoylperoxide initiator bijvoorbeeld, is sterk afhankelijk van het type oplosmiddel waarin het uiteenvalt:

$f$ -waarde voor BPO	$f = 0,35$ in tetrachloride
	$f = 0,50$ in benzeen
	$f = 0,85$ in ethylacetaat

Verder treedt verlies in efficiëntie op als een gevormd radicaal reageert met een actief ketenuiteinde  $\text{R}\cdot$ :

$$\text{R}\cdot + \text{R}'\text{O}-\text{OR}' \rightarrow \text{ROR}' + \text{R}'\text{O}\cdot$$

Gevolg: effectief gaan twee radicalen verloren: immers de initiator is verbruikt (terwijl deze twee radicalen kon leveren). Voor een 100% efficiënte initiator is  $f = 1$ , echter de meeste initiators hebben een efficiëntie in de buurt van 0,3 – 0,8.

### 4.2.4 Monomeren

Een grote variëteit van onverzadigde organische verbindingen kunnen een radicaalpolymerisatie ondergaan. Enkele van deze organische verbindingen zijn gegeven in onderstaande tabel. In het algemeen kan de monomeer structuurformule worden weergegeven door  $\text{CH}_2=\text{CHR}$ , waar de R groep staat voor een organisch deel, een halogeen of zelfs een anorganische groep. Een enkele monomeer met de structuurformule  $\text{CH}_2=\text{CRR}'$  ondergaat radicaalpolymerisatie. Veel van deze monomeren bevatten elektronenzuigende zijgroepen, hoewel de elektronenrichting in het algemeen van minder belang is bij radicaalreacties in vergelijking met de ionische polymerisaties.

Tabel 4.3      *Geschikte monomeren voor een radicaalreactie*

Styreen	$\text{CH}_2=\text{CHPh}$	Ethyleen	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
$\alpha$ -methylstyreen	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{Ph}$	Vinylchloride	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$
1,3-butadieën	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}_2$	Vinylideenchloride	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$
Methylmethacrylaat	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{COOMe}$	Tetrafluoroethyleen	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$
Vinylesters	$\text{CH}_2=\text{CHOO}(\text{R})$	Acrylonitril	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$
Acrylamide	$\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$		

### 4.2.5 Kinetiek van een radicaalpolymerisatie

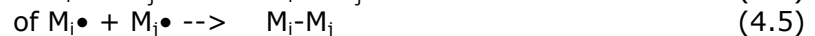
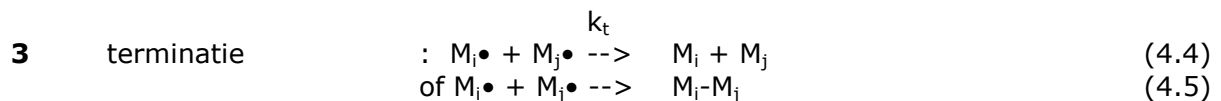
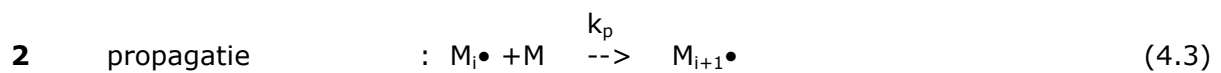
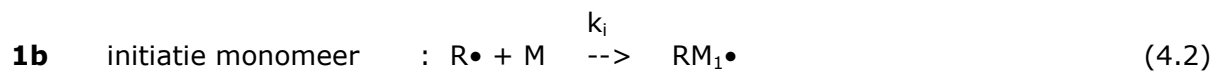
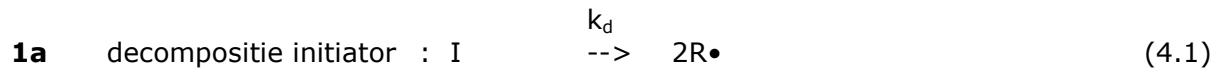
Om de kinetiek van een radicaalpolymerisatie te kunnen bespreken voeren we de volgende symbolen in:

$M$  = monomeer

$M_i\bullet$  = radicaal met  $i$  repeterende eenheden in de keten ( $i = 1, 2, 3, \dots$ )

$M_i$  = getermineerde keten met  $i$  repeterende eenheden

Het reactieverloop is nu te schrijven als:



We nemen nu verder aan dat:

- het principe van gelijke reactiviteit geldig is, d.w.z. de propagatiesnelheidsconstante  $k_p$  is onafhankelijk van  $i$ , en de terminatieconstante  $k_t$  onafhankelijk van  $i$  en  $j$ , waarbij  $i$  en  $j$  de waarden  $1, 2, 3, 4, \dots$  kunnen hebben.
- De concentraties  $[R\bullet]$  van de initiatorradicalen en  $[M\bullet] = \sum [M_i\bullet]$  van alle ketenradicalen ( $i = 1, 2, 3, 4, \dots$ ) zal vanwege hun grote reactiviteit zeer klein blijven en na een korte aanlooptijd een *stationaire waarde* aannemen. M.a.w. deze radicalen worden dan even snel gevormd als dat ze door reactie verdwijnen.

Deze bovenstaande drie stappen kunnen als volgt worden uitgedrukt in algemene reactie- en snelheidsvergelijkingen:

#### **Stap 1: initiatie en propagatie**

Initiatie is een twee-staps reactie: het uiteenvallen van de initiator wordt gevolgd door een radicale aanval op een monomeer zodat een ketenradicaal wordt gevormd:

Dus: 1a:  $I \rightarrow 2R\bullet$  gevolgd door 1b:  $R\bullet + M \rightarrow M\bullet$

Stap 1a is langzaam in vergelijking tot stap 1b. Daarom is stap 1a, het uiteenvallen van de initiator, de snelheidsbepalende stap. De snelheid van initiatie  $v_i$  is daarom gelijk aan de snelheid van de radicaalproductie.

$$v_i = d[RM\bullet]/dt = 2k_d \cdot f \cdot [I] \quad (4.6)$$

De factor twee is ingevoerd omdat twee potentieel effectieve radicalen worden gevormd bij het uiteenvallen van de initiator. Deze vergelijking is geschikt voor thermische initiatie.

Bij stralings-initiatie absorbeert het monomeer straling en is dan zelf de initiator. De snelheid van de reactie bij stralingsinitiatie is natuurlijk afhankelijk van de hoeveelheid geabsorbeerd licht:



$$v_{ip} = 2\Phi I_a \quad (4.7)$$

$\Phi$  vervangt  $f$  en definieert de initiator efficiëntie;  $I_a$  staat voor de hoeveelheid geabsorbeerd licht en is een functie van  $I_0$ , de monomeerconcentratie en de extinctiecoëfficiënt  $\epsilon$  zodat bovenstaande vergelijking kan worden geschreven als:

$$v_{ip} = 2\Phi I_0 [M] \quad (4.8)$$

Indien het monomeer een slechte stralingsabsorbeerder is voegt men vaak kleine hoeveelheden van een stralingsgevoelige stof toe die dan de stralingsenergie absorbeert en vervolgens een actief centrum creëert. In zo'n geval wordt  $[M]$  in bovenstaande vergelijking vervangen door de concentratie van de stralingsgevoelige stof.

### Stap 2: propagatie

Propagatie is de additie van het monomeer aan de groeiende (keten)radicaal:



Omdat is aangenomen dat de snelheid van deze propagatiereactie onafhankelijk is van de ketenlengte van het radicaal, geldt voor elke propagatiestap:

$$v_p = k_p [M][M\bullet] \quad (4.9)$$

$[M\bullet]$  staat voor de totale (keten)radicalen concentratie aan de groeiende uiteinden.  
 $[M\bullet]$  is gewoonlijk klein.

### Stap 3: terminatie

De terminatie stap is ook een bimoleculair proces. Wanneer we een snelheidsconstante  $k_t$  definiëren waarbij  $k_t$  staat voor  $(k_{tc} + k_{td})$  (snelheidsconstante van terminatie door combinatie + snelheidsconstante terminatie door disproportionering) kan de snelheid van de terminatie stap als volgt worden geschreven:

$$v_t = 2k_t [M\bullet][M\bullet] \quad (4.10)$$

Wordt er nu een stationaire toestand bereikt dan moet de snelheid van radicaalvorming exact gelijk zijn aan de snelheid van radicaaldestructie, zodat moet gelden:  $v_t = v_i$  wat voor de thermische initiatie de volgende vergelijking oplevert:

$$2k_t [M\bullet]^2 = 2k_d \cdot f \cdot [I] \quad (4.11)$$

Hieruit kan  $[M\bullet]$  worden afgeleid:

$$[M\bullet] = \{f \cdot k_d \cdot [I] / k_t\}^{1/2} \quad (4.12)$$

Omdat juist  $[M\bullet]$  zeer moeilijk bepaald kan worden wordt  $[M\bullet]$  in vergelijking (4.9) vervangen door bovenstaande uitdrukking. De snelheid van polymerisatie wordt dan:

$$v_p = k_p \{f \cdot k_d \cdot [I] / k_t\}^{1/2} [M] \quad (4.13)$$

=> De snelheid van polymerisatie is:

- evenredig met de monomeerconcentratie
- evenredig met  $[I]^{1/2}$  (dit geldt alleen voor een hoge waarde van  $f$ , als  $f$  een lage waarde heeft gaat ook de monomeerconcentratie bij de initiatiereactie een rol spelen en wordt de propagatiesnelheid evenredig met  $[M]^{3/2}$ .)

Op dezelfde manier kan voor de door straling geïnitieerde polymerisatie worden afgeleid dat geldt:

$$v_{pp} = k_{pp} \{2\Phi\epsilon I_0/k_t\}^{1/2} [M]^{3/2} \quad (4.14)$$

Uit bovenstaande vergelijking kunnen de kinetische ketenlengte  $\nu$  en de gemiddelde polymerisatiegraad worden afgeleid. De *kinetische ketenlengte* is een maat van het gemiddelde aantal monomeren welke reageren met een actief centrum gedurende de groeitijd van de keten. Deze is afhankelijk van het terminatie mechanisme en gerelateerd aan de polymerisatiegraad (P of  $X_n$ ). Als er terminatie door combinatie plaatsvindt geldt:  $2\nu = P$ . Als er terminatie door disproportionering plaatsvindt, geldt er:  $\nu = P$ . In de stationaire toestand geldt voor de kinetische ketenlengte:

$$\nu = v_p/v_i = v_p/v_t = \{k_p^2[M]^2\}/\{2k_t v_p\} = k_p[M]/2(f[I]k_d)^{1/2} \quad (4.15)$$

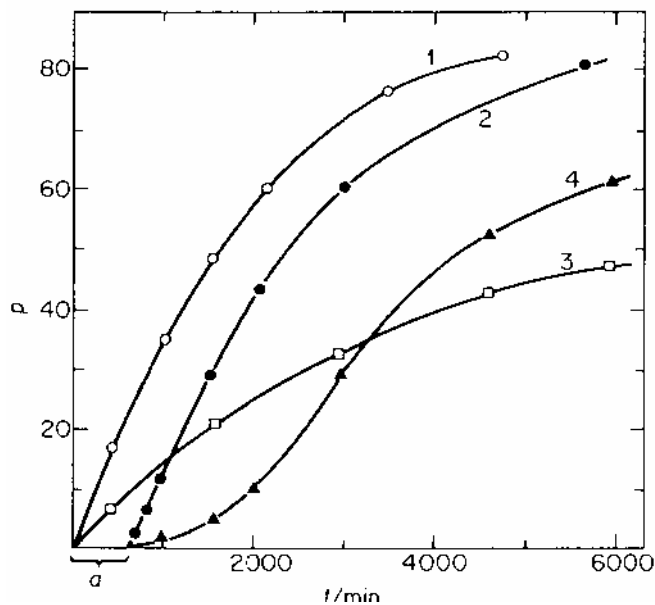
Toelichting: omdat  $v_t = 2k_t[M\bullet][M\bullet]$  (vgl 4.10) en uit (vgl 4.9) volgt dat  $[M\bullet] = v_p/(k_p[M])$  is  $v_t$  ook te schrijven als  $v_t = 2k_t[M\bullet][M\bullet] = 2k_t \{v_p/(k_p[M])\}^2$  invullen van deze laatste term in  $\nu = v_p/v_t$  levert bovenstaande vergelijking.

Uit bovenstaande vergelijking volgt dat de ketenlengte omgekeerd evenredig is met de polymerisatiesnelheid en dat een toename in de temperatuur weliswaar tot een toename in  $v_p$  leidt maar eveneens in een afname van de gemiddelde ketenlengte.

Verder volgt hieruit dat de kinetische ketenlengte omgekeerd evenredig is met de radicaalconcentratie. Dit betekent dat een zekere mate van controle over de ketenlengte bereikt kan worden door veranderingen aan te brengen in de initiatorconcentratie.

#### 4.2.6 Vertraging (retardatie) en inhibitie

Een *vertrager (retarder)* kan worden gedefinieerd als een substantie, die reageert met een radicaal onder vorming van producten, die niet verder in staat zijn de keten voort te zetten. Het verschil tussen retarder en inhibitor is gradueel (zie figuur 4.4).



Figuur 4.4 Polymerisatie van styreen bij 373 K in de aanwezigheid van:

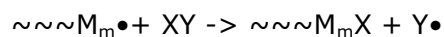
- 1: geen inhibitor
- 2: 0,1% benzoquinone (inhibitor)
- 3: 0,5% benzoquinone (vertrager)
- 4: 0,2 % nitrosobenzeen (inhibitor + vertrager)
- a = inductieperiode

*Inhibitors* verhinderen de polymerisatie, totdat alle inhibitor is opgebruikt (*inductieperiode*). Retarders vertragen het proces en zorgen daarnaast voor een gemiddeld kleinere ketenlengte.

De initiatiesnelheid kan worden bepaald met inhibitors. De reactie van de inhibitormoleculen met de radicalen is zo snel, dat de verbruikssnelheid van een inhibitormolecuul onafhankelijk is van zijn concentratie. De inductieperiode is evenredig met de beginconcentratie van de inhibitor. Verder is de inductieperiode bij een vaste beginconcentratie inhibitor omgekeerd evenredig met de initiatiesnelheid.

#### 4.2.7 Ketenoverdracht

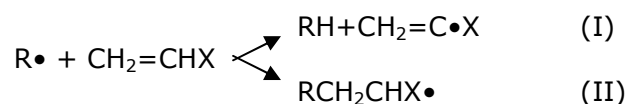
Terminatie in een vrije radicaalpolymerisatie gebeurt normaal gesproken door een botsing tussen twee radicalen verbonden aan de ketenuiteinden. De ketenlengte in het product blijkt in veel systemen echter lager dan men verwacht op grond van ketenstop door botsing van twee radicalen. Gewoonlijk ligt de polymerisatiegraad tussen de verwachte limieten van  $\nu$  (disproportionering) en  $2\nu$  (combinatie). Dit is echter lang niet altijd het geval. Flory vond dat ketengroei kon doorgaan als ketengroei wordt gestopt door *overdracht* van het actieve centrum (radicaal) door botsing met een andere stof. Dit is een in de polymerisatie meedingend proces waarbij een atoom van een niet radicaal dragend molecuul wordt geabstraheerd. Waarna het gevormde radicaal in het molecuul eventueel weer een nieuwe kettingreactie initieert. *De radicaal plaats wordt als het ware overgedragen* en daarom spreekt men van *ketenoverdracht (chain transfer)*.



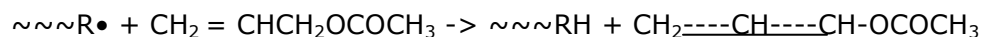
Merk op dat het vrije radicaal bij deze reactie niet is vernietigd, maar alleen is overgedragen. Als het nieuwe radicaalmolecuul voldoende actief is zal een nieuwe keten ontstaan vanuit dit molecuul. Van dit zogenaamde ketenoverdrachtsproces zijn verschillende typen overdrachten bekend.

##### **Ketenoverdracht naar een monomeer**

De twee belangrijkste reacties binnen deze groep betreffen H-abstracties. Twee met elkaar concurrerende alternatieven bestaan in deze eerste groep:



Als het radicaal gevormd in reactie I niet gestabiliseerd kan worden door resonantie dan zal reactie met een naburig monomeer tot weinig ketenpropagatie leiden als gevolg van de neiging van het niet gestabiliseerde radicaal om een *H* te *abstraheren* van dit monomeer. Dit leidt tot snelle ketenstop en staat bekend als *degradatieve ketenoverdracht*. Allyl-monomeren zijn vooral gevoelig voor dit type reactie:



Waar abstractie van een  $\alpha$ -H leidt tot een door resonantie gestabiliseerd allyllisch radicaal wat slechts kan reageren met een ander allyl-radicaal. In feite is dit zelf-inhibitie van het monomeer. Propeen reageert ook op deze manier en beide monomeren kunnen niet goed met een vrije radicaalpolymerisatie worden gepolymeriseerd.

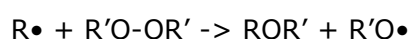
Een tweede groep van overdrachtsreacties kan plaatsvinden door *H-abstractie van een zijgroep* van het monomeer.

De bijbehorende snelheidsvergelijking is:

$$v_{tr} = k_{tr}^M [M \bullet] [M] \quad (4.17)$$

##### **Overdracht aan de initiator**

Sommige organische peroxides die worden gebruikt als initiator zijn ontvankelijk voor ketenoverdracht. Azo-initiatoren hebben hier minder last van.

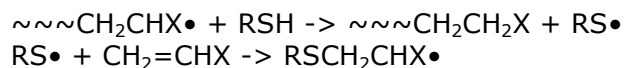


**Overdracht aan het polymeer**

Wanneer overdracht plaatsvindt aan een andere polymeerketen leidt dit eerder tot vertakking dan tot initiatie van een nieuwe keten. De gemiddelde molecuulmassa wordt door deze overdracht niet verlaagd.

**Bewust gestuurde ketenoverdracht**

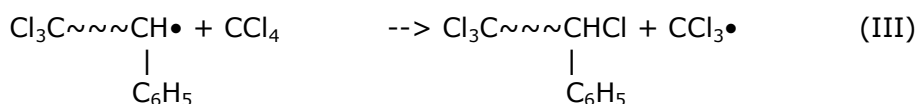
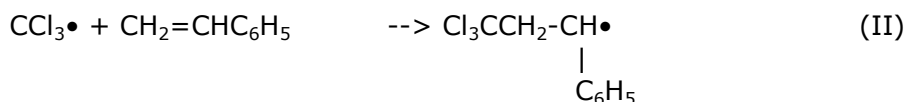
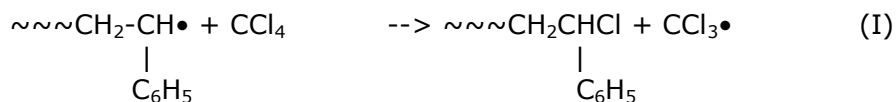
Molgewichten van polymeren kunnen worden bijgestuurd door het toevoegen van een bekende efficiënte ketenoverdrager zoals een alkylmercaptaan.



Mercaptanen worden veel gebruikt omdat de *S-H binding zwakker en vatbaarder is voor ketenoverdracht dan een C-H binding.*

**Overdracht aan het oplosmiddel**

Een significante vermindering in de polymeerketenlengte wordt vaak gevonden wanneer de polymerisatie wordt uitgevoerd in een oplossing in plaats van in de bulk. Deze vermindering blijkt afhankelijk te zijn van de hoeveelheid verdunning en van het type oplosmiddel dat gebruikt wordt. De effectiviteit van een oplosmiddel in een overdrachtreactie hangt voornamelijk af van de oplosmiddelconcentratie, de sterkte van de binding die is betrokken bij de abstractiestap en de stabiliteit van het oplosmiddelradicaal dat wordt gevormd. Met uitzondering van fluor, worden halogeen atomen gemakkelijk overgedragen en een reactie van styreen met (en in)  $\text{CCl}_4$  is een goed voorbeeld van een overdracht naar een het oplosmiddel.



Wanneer het oplosmiddel in significante hoeveelheden aanwezig is, is stap I minder belangrijk en bevat vrijwel elke polymeerketen vier chlooratomen.

Waterstof is gewoonlijk het atoom dat wordt geabstraheerd. Aangezien de radicaalstabiliteit de overdrachtsreactie versneld is het logisch dat een stof als toluen welke primaire radicalen vormt, minder efficiënt is dan ethylbenzeen, welke secundaire radicalen vormt, welke weer inferieur is aan isopropylbenzeen die tertiaire radicalen kan vormen. Al de genoemde stoffen zijn weer efficiënter dan t-butyl-benzeen wiens radicaal zo onstabiel is dat er vrijwel geen ketenoverdracht naar het oplosmiddel plaatsvindt in het oplosmiddel.

De kinetische vergelijking voor overdracht naar het oplosmiddel is:

$$v_{\text{tr}} = k_{\text{tr}}^{\text{S}}[\text{M}\bullet][\text{S}] \quad (4.17)$$

**Telomerisatie: een gevolg van ketenoverdracht**

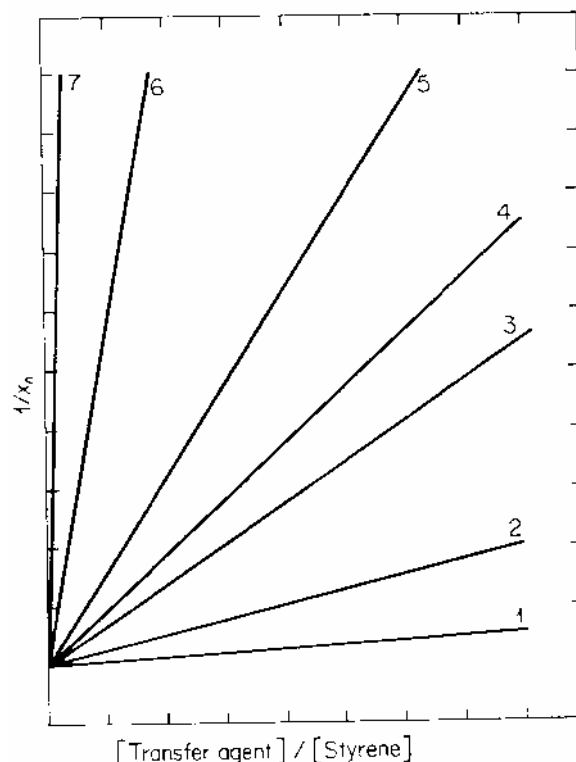
Het belangrijkste effect van ketenoverdracht is afname van de ketenlengte. In die gevallen waarbij de ketenoverdrachtssnelheidsconstante veel groter is dan de propagatiesnelheidsconstante zullen er zeer korte polymeerketens worden gevormd met een polymerisatiegraad tussen de 2 en 5. Dit staat bekend als *telomerisatie*. De ketens die op deze manier gevormd zijn hebben een middelmatige lengte en reactieve eindgroepen en kunnen interessante (tussen)producten zijn.

De invloed van ketenoverdracht op de polymerisatiegraad kan worden afgeschat met de *vergelijking van Mayo*:

$$1/P = (1/P_0) + C_s[S]/[M] \quad (4.18)$$

met P = polymerisatiegraad  
 P<sub>0</sub> = polymerisatiegraad bij [S] = 0  
 [S] = solventconcentratie  
 [M] = monomeerconcentratie  
 C<sub>s</sub> = ketenoverdrachts-constante =  $k_{tr}^S/k_p$

Bij de afleiding van deze vergelijking werd er vanuit gegaan dat overdracht aan het oplosmiddel (S) overheerst en alle andere termen in  $1/P_0$  zijn verwerkt. De ketenoverdrachts-constante C<sub>s</sub> is dan ( $k_{tr}^S/k_p$ ). In onderstaand figuur staan voor een aantal verschillende gevallen 1/P gegeven als functie van [S]/[M]. De helling is een maat voor C<sub>s</sub> en de asafsnede is gelijk aan (1/P<sub>0</sub>).



**Figuur 4.6** Effect van ketenoverdracht van verschillende oplosmiddelen op de polymersatiegraad van polystyreen bij 333 K. 1= benzeen; 2= n-heptaan; 3= sec. butylbenzeen; 4= m-cresol; 5= CCl<sub>4</sub>; 6= CBr<sub>4</sub>; 7= n-butylmercaptaan.

#### 4.2.8 Hoge conversie bulk polymerisatie

In veel polymerisatiesystemen is een duidelijke toename in de snelheid waarneembaar aan het eind van de reactie in plaats van de verwachte geleidelijke afname als gevolg van tekorten aan monomeer en initiator. Deze *autoacceleratie* is een direct gevolg van de toename van de viscositeit van het medium en het effect is het meest dramatisch wanneer de polymerisaties worden uitgevoerd als bulkpolymerisaties of in sterk geconcentreerde oplossingen. Dit fenomeen, bekend als het *Trommsdorff-Norrish of gel-effect*, wordt veroorzaakt door het verlies van de stationaire toestand in de polymerisatiekinetiek.

Als de viscositeit van een reactiemedium toeneemt worden de verschillende stappen in de polymerisatiereactie *diffusiegecontroleerd*, bij situaties die afhangen van de activeringsenergie voor die stap. De initiatie en propagatiereacties hebben relatief een hogere activeringsenergie dan de terminatiestap, dus deze reacties worden pas laat diffusiegecontroleerd. De terminatiestap heeft de laagste activeringsenergie en wordt hierdoor eerder diffusiegecontroleerd bij lagere viscositeiten dus op een eerder moment in de polymerisatiereactie). Het is bovendien een bimoleculair proces dat een succesvolle botsing vereist tussen twee radicaaluiteinden die zijn verbonden aan lange, (sterk) vertakte polymeerketens.

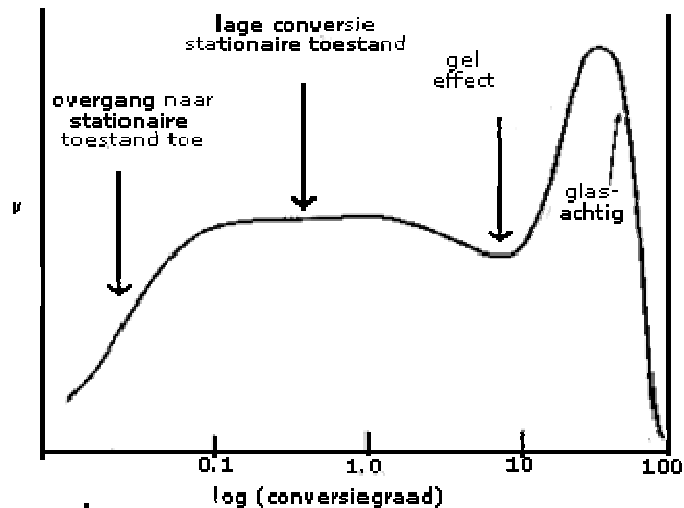
Met de toename van de viscositeit van het medium zal deze ketenbeweging in toenemende mate verder worden gehinderd. Met als resultaat dat twee actieve ketenuiteinden grotere moeite krijgen om elkaar te vinden. Dit leidt tot een significante afname in de terminatiesnelheid en aangezien dit het hoofdproces is voor het verwijderen van radicalen tijdens de polymerisatie, zal de gemiddelde radicaalconcentratie geleidelijk toenemen.

Een consequentie hiervan is een toename in het aantal propagatiestappen waardoor ook meer warmte vrijkomt. Dit versnelt het uiteenvallen van de initiator, waardoor er nog meer radicalen worden gevormd. Resultaat: een *auto-acceleratie*.

Een belangrijk gevaar van deze opeenvolging van gebeurtenissen is dat indien er zodanig veel energie vrijkomt dat deze niet meer snel en efficiënt gedissipeerd kan worden, er explosiegevaar ontstaat.

De simpele klassieke kinetische analyse die is behandeld in de vorige paragraaf is een overgesimplificeerd model gebaseerd op de aannames dat:

- I een stationaire toestand blijft behouden in de reactie bij elke conversiegraad
- II radicaalreactiviteit onafhankelijk is van de ketenlengte
- III geen ketenoverdracht plaatsvindt
- IV geen auto-acceleratie of gel-effect plaatsvindt.



Figuur 4.7 Reactiesnelheid als functie van de conversiegraad voor een bulkreactie.

In figuur 4.7 is de snelheid van een bulkpolymerisatie als functie van de  $\log(\text{conversiegraad})$  uitgezet. De snelheid neemt in het begin toe totdat de stationaire toestand wordt bereikt bij ongeveer 0,1% conversie en volgt de regels van de stationaire toestand ongeveer tot 10% conversie. Dan valt de snelheid terug tot een minimum totdat het gel-effect zichzelf begint te manifesteren door een snelle toename in de reactiesnelheid. Uiteindelijk neemt de polymerisatiesnelheid weer af. Dit wordt verklaard doordat de hoeveelheid monomeer dan zodanig is afgenomen dat het polymeer in een glasachtige toestand terecht komt te liggen en dus uiteindelijk boven de polymerisatietemperatuur komt te liggen.

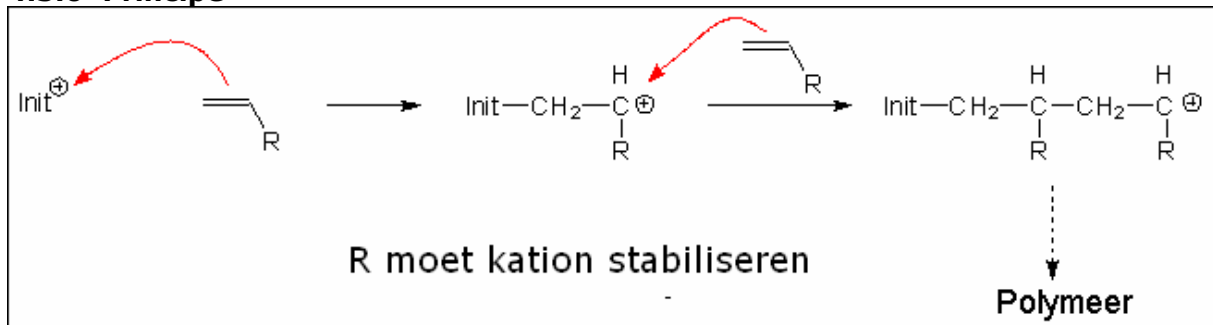


### 4.3 Kationische polymerisatie

#### Cationic polymerisation (engels) <sup>1</sup>

#### Cationic polymerization (amerikaans)

#### 4.3.0 Principe

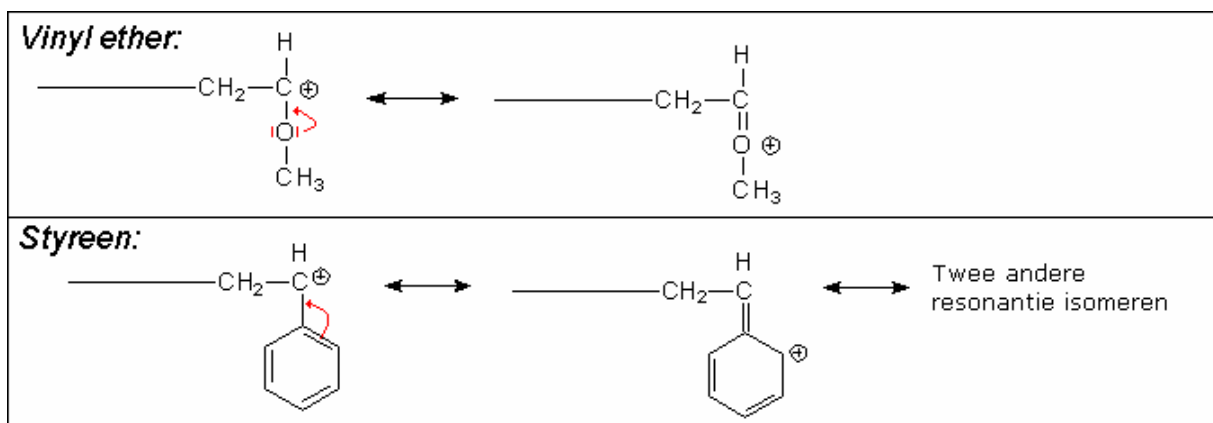


Figuur 4.8. Het mechanisme van kationische polymerisatie

#### 4.3.1 Theoretische Achtergrond

Het reactiemechanisme van een kationische polymerisatie is te vergelijken met een continue alkylatie. In figuur 4.8 is grafisch weergegeven hoe dit reactiemechanisme werkt.

In dit mechanisme is een voorwaarde dat de R-groep een elektron kan doneren aan het kation zodat deze wordt gestabiliseerd door resonantie (het beste is een tertiair carbokation of een anderzijds gestabiliseerd carbokation). In figuur 4.9 zijn hier enkele voorbeelden van weergegeven.



Figuur 4.9.: Stabilisatie van het kation door resonantie

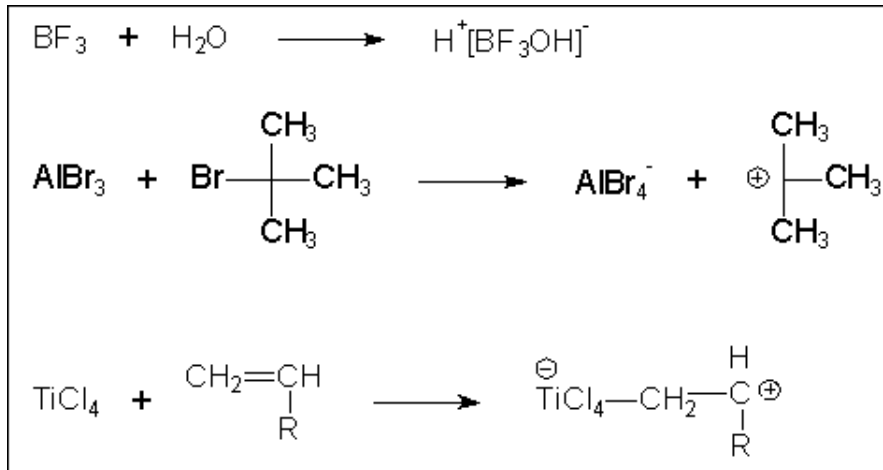
<sup>1</sup> <http://www.chem.rochester.edu/~chem421/cation.htm> en Bart van Dijck (student)

**Initiatie**

Initiatoren die geschikt zijn voor kationische polymerisatie zijn evenals die voor anionische polymerisatie in 2 groepen te verdelen.

De eerste groep bestaat uit *zuren die protonen bezitten* en waarbij ook de geconjugeerde base niet reactief is. Enkele voorbeelden hiervan zijn bijvoorbeeld H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> en HClO<sub>4</sub>.

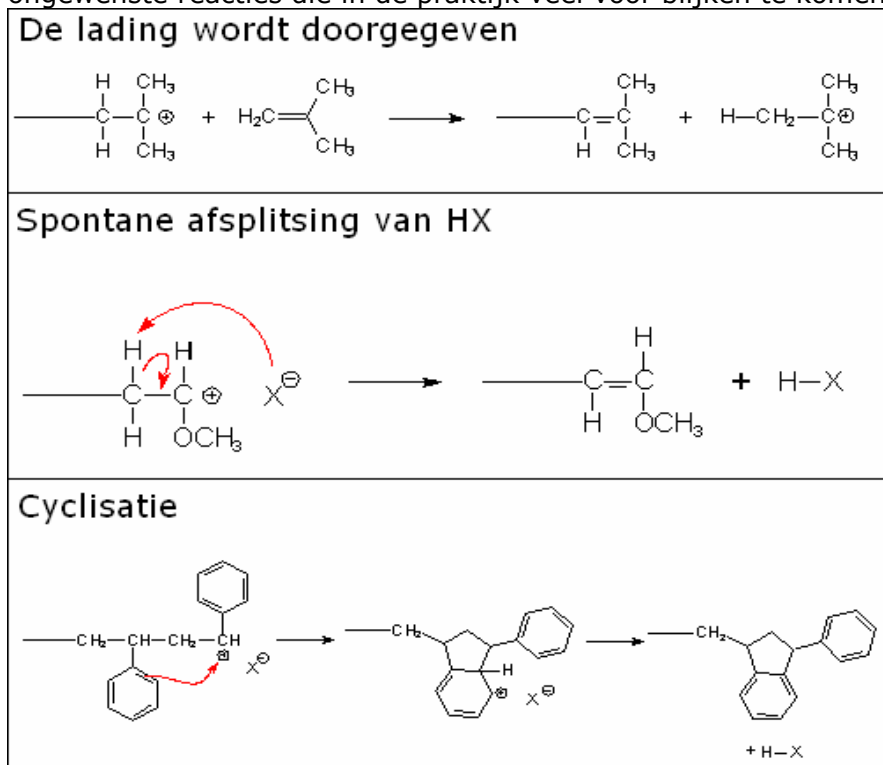
De tweede groep initiatoren bestaat uit *Lewis zuren* die een andere reactieve stof (een cocatalysator) kunnen initiëren. In figuur 4.10 een aantal voorbeelden hiervan.



Figuur 4.10. De initiatie van een Lewis zuur

**Propagatie en reacties die tot terminatie leiden**

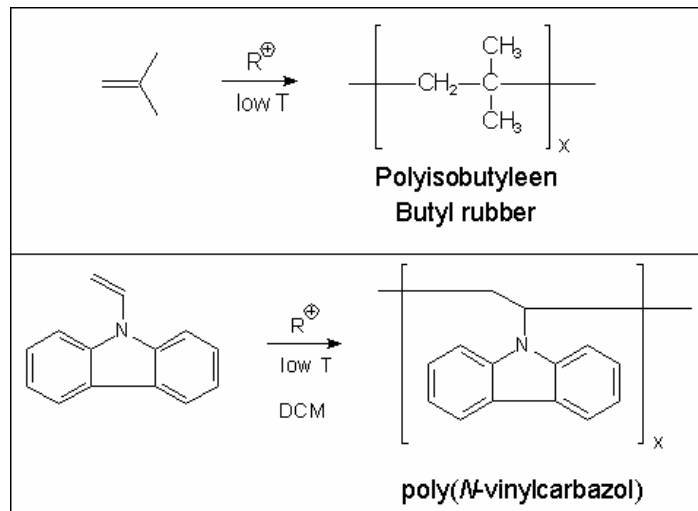
De propagatie van kationische polymerisatie (zie figuur 4.8) blijkt vrij lastig te zijn. Er zijn veel ongewenste reacties die kunnen optreden. In figuur 4.11 zijn een aantal ongewenste reacties die in de praktijk veel voor blijken te komen weergegeven.



Figuur 4.11 Veelvoorkomende problemen met kationische polymerisatie

### Voorbeelden

Er zijn wel commerciële kationische polymeren, maar het is dus zaak om het monomeer zorgvuldig uit te zoeken zodat er zo min mogelijk ongewenste terminaties op kunnen treden. In figuur 4.12 zijn enkele voorbeelden hiervan weergegeven.

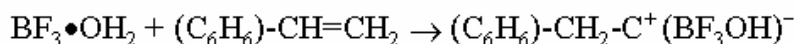
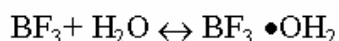


Figuur 4.12. Commerciële kationische polymeren

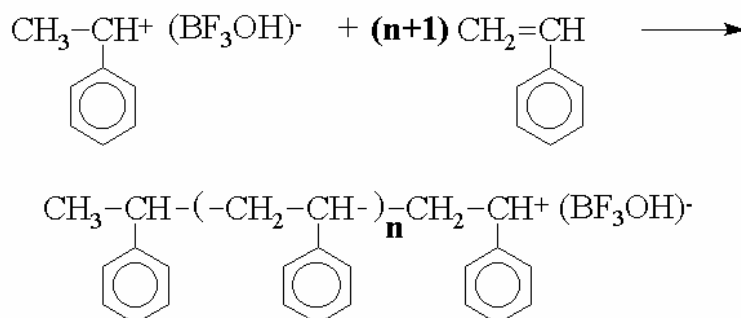
### Een complete reactie als voorbeeld

Vinylmonomeren met elektronenstuwende substituenten verhogen de elektronendichtheid rond de dubbele binding. Hierdoor zullen deze monomeren juist makkelijk een kationische polymerisatie kunnen aangaan. Als initiator is bij dit type reacties een elektronenacceptor nodig. Bekende voorbeelden zijn de **Lewis-zuren**:  $H^+$ ,  $BF_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $TiCl_4$  enz. De geen proton afgeevende zuren (**aprotische zuren**) bleken pas werkzaam na het toevoegen van sporen **co-katalysator** zoals  $H_2O$  of  $ROH$ . Dit zal toegelicht worden met de kationische polymerisatie van polystyreen.

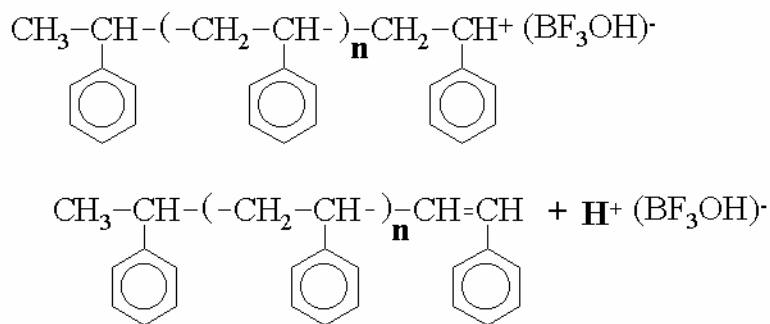
Stap 1 vorming initiator (complex) en 2: initiatie van monomeer:



Propagatie



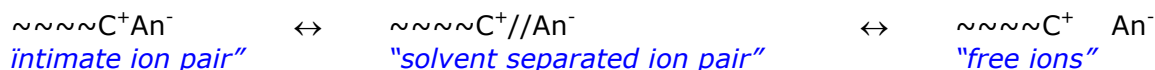
**Terminatie**



In bovenstaand reactiemechanisme is te zien dat er eerst een geprotoneerd zuur complex wordt gevormd uit de initiator en de co-katalysator. Hierna vindt de initiatiestap plaats: het monomeer neemt een proton op. Hierbij ontstaat een ionenpaar: het *carboniumion* vormt een ionenpaar met het complexe anion als *tegenion*. Deze stap wordt opgevolgd door *insertie (het tussenvoegen)* van een monomeer tussen het carboniumion en het tegenion. Propagatie vindt dus plaats doordat zich telkens monomeren *tussen* het ionenpaar indringen en aan het carboniumion worden toegevoegd. Terminatie treedt tenslotte op door H<sup>+</sup>-abstractie van het ketenuiteinde waarbij de complexe initiator weer wordt teruggevormd. Men kan de initiator bij deze reactie in feite dus beschouwen als een *co-katalysator*.

**Invloed van tegenion**

Naarmate het tegenion beter wordt opgelost (omgeven) door het oplosmiddel wordt de terminatiestap moeilijker. Oplossen maakt het verloop van de initiatiestap juist makkelijker. Het zorgt ervoor dat dissociatie van het ionenpaar optreedt aan het groeiende ketenuiteinde. Naarmate de polariteit van het oplosmiddel toeneemt, treedt er een verschuiving naar rechts op van het onderstaande evenwicht:



De propagatiesnelheid van een kationische polymerisatie wordt hoger naarmate bovenstaand evenwicht meer rechts ligt. Het zal duidelijk zijn dat *het type oplosmiddel een veel groter effect heeft* op een cationische polymerisatie dan op een radicaalpolymerisatie.

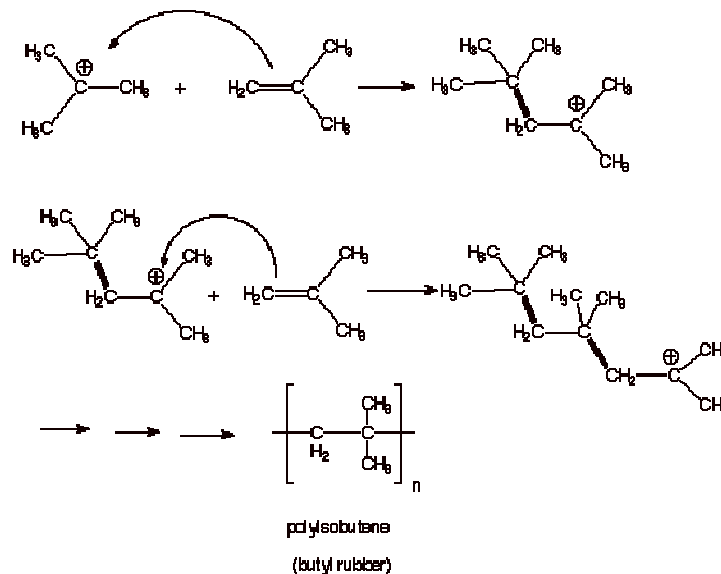
In *apolaire oplosmiddelen* treedt er *geen dissociatie* op van het ionenpaar en moet het monomeer zich bij de propagatie telkens tussen de tegenionen dringen (*inschuifmechanisme/insertie*). De invloed van de initiator blijft hier dus niet beperkt tot de initiatiestap zoals dat bij een radicaalpolymerisatie het geval is waarbij het actieve ketenuiteinde weggroeit van het initiatorfragment aan het andere ketenuiteinde. Men spreekt daarom ook wel van *groei aan de top* bij radicaalpolymerisatie en *aan de wortel* bij cationische polymerisatie.

De propagatie kan naast de bovengenoemde unimoleculaire terminatiereactie ook nog worden gestopt door een bimoleculaire reactie waarbij ketenoverdracht aan het monomeer optreedt. Zie het voorbeeld van ketenoverdracht bij de cationisch polymerisatie van isobuteen hieronder:



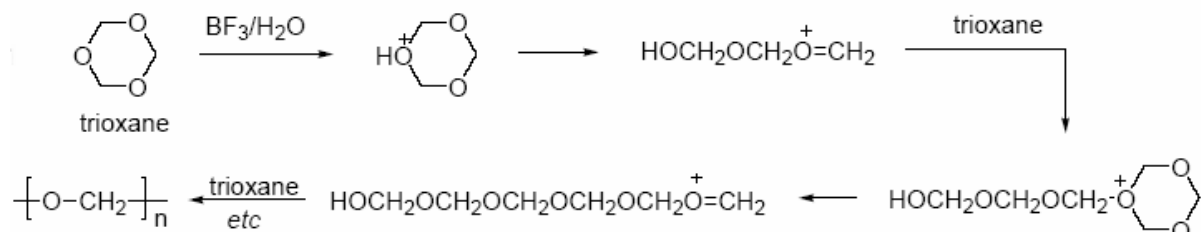
Hierbij abstraheert het monomeer H<sup>+</sup> van het cationische ketenuiteinde. Tegelijk met deze terminatiestap vindt er dus een initiatiestap plaats. Aangetoond kan worden dat beide terminatiestappen die hierboven zijn weergegeven bij lage temperaturen (-100 °C of lager) voldoende worden geremd om interessante polymerisatiegraden te kunnen bereiken.

Dat isobuteen zo goed cationisch te polymeriseren is, berust op de elektronenstuwung door de twee electropositieve CH<sub>3</sub>-groepen, die de dubbele binding polariseren zodat het C-atoom van CH<sub>2</sub> enigszins negatief geladen wordt en graag aanlegt aan het carboniumion van het ketenuiteinde:



Dit soort ketenuiteinden zal graag gevormd worden omdat de twee elektropositieve CH<sub>3</sub>-groepen dan zelf direct aan het carboniumion gebonden zitten. In het algemeen zullen daardoor slechts *vinylmonomeren met elektronenstuwende substituenten voor cationische polymerisatie in aanmerking komen*. Goede voorbeelden hiervan zijn vinylethers CH<sub>2</sub>=CHOR met de elektropositieve OR-groep.

De waardevolle engineeringplastiek polyformaldehyde wordt gemaakt door cationische polymerisatie. Dit materiaal wordt echter niet gemaakt vanuit het monomeer O=CH<sub>2</sub> maar vanuit het cyclische trimeer (trioxaan) welke polymeriseert door middel van een cationische ringopeningspolymerisatie. Schematisch:

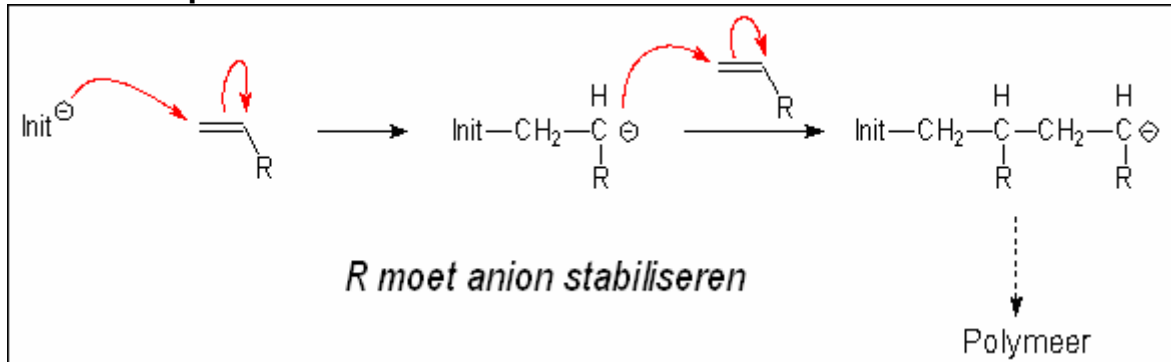


(Overigens moeten de OH-groepen van dit product worden gemethyleerd of worden geacetheleerd om depolymerisatie vanuit de ketenuiteinden tegen te gaan).

## 4.4 Anionische polymerisatie

### Anionic polymerisation (engels)<sup>2</sup> Anionic polymerization (amerikaans)

#### 4.4.0 Principe



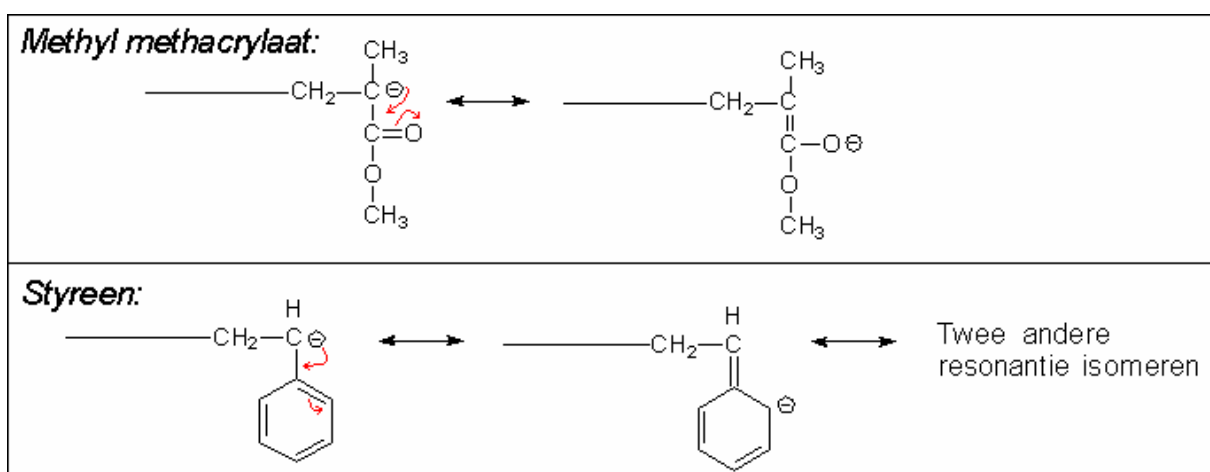
Figuur 4.13. Het mechanisme van een anionische polymerisatie

#### 4.4.1 Theoretische Achtergrond

##### Inleiding

Het mechanisme dat anionische polymerisatie mogelijk maakt is een soort herhaaldelijke geconjugeerde additie reactie, in de organische chemie ook wel Michael reactie genoemd. In figuur 1 is een typisch mechanisme voor anionische polymerisatie weergegeven.

Elektronentrekkende groepen (zoals esters of cyanogroepen) of groepen met dubbele bindingen (zoals fenyl en vinyl groepen) zijn nodig als R-groep in het monomeer omdat deze groepen in staat zijn de ladingen in het monomeer te stabiliseren door resonantie. In figuur 2 zijn hier twee voorbeelden van te zien.



Figuur 4.14 Stabilisatie van het anion door resonantie

<sup>2</sup> deels door: Bart van Dijck

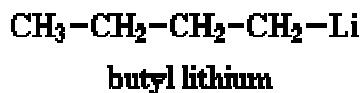
Verder zal initiatie plaatsvinden door het nucleofiele deel van een initiator. Propagatie vindt zodanig plaats dat van elk monomeer de elektronenzuigende substituent X gebonden is aan het negatieve carbanion. Hierdoor treedt er een kop-staart polymerisatie op.

Net als bij de cationische polymerisatie heeft de polariteit van het oplosmiddel een grote invloed op de mate van dissociatie van het ionenpaar en dus ook op de snelheid en stereochemie(!) van de insertie van de monomeren.

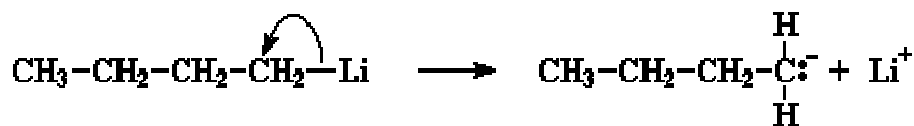
Veel gebruikte katalysatoren zijn elektronendonoren zoals Na en de Lewis-basen: natriumamide, alkyl lithium, naftylnatrium en RMgBr.

### **Voorbeeld anionische polymerisatie**

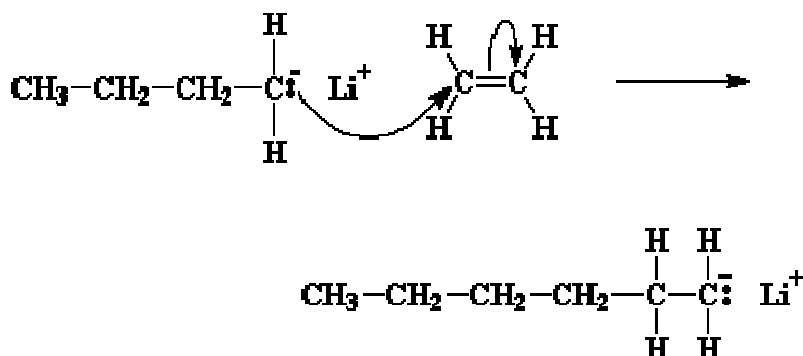
Als voorbeeld wordt de anionische polymerisatie van etheen behandeld. Het proces wordt opgestart door een initiator. In dit geval is de initiator een anion. Dit is een ion met een negatieve lading. Een van de meest gebruikte initiators voor anionische vinyl polymerisatie is butyllithium:



Een deel van de initiator zal aan uiteenvallen en initieert de reactie. Het valt uiteen in het positieve Li<sup>+</sup>-ion en het negatief geladen butylanion, dit negatief geladen C-ion noemt met een carbanion.

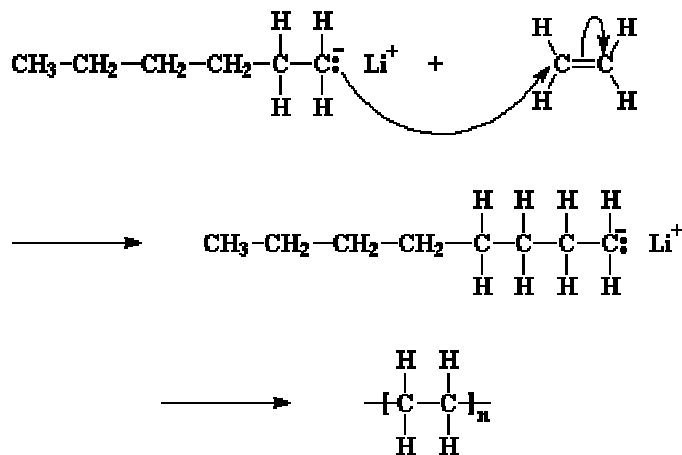


Vervolgens zal *initiatie* optreden volgens:



Daarna zal er weer een etheenmonomeer kunnen schuiven aan het carbanion uiteinde. Deze propagatie stap kan zich vele malen herhalen waarbij steeds opnieuw een carbanion als actief uiteinde wordt gevormd. Het Li<sup>+</sup>-ion kan daarbij als tegenion in de buurt van het actieve ketenuiteinde aanwezig zijn.

**Propagatie**



**Terminatie?**

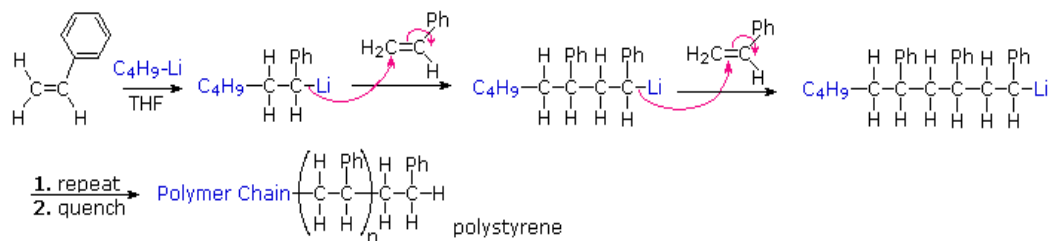
Terminatie als bij cationische polymerisatie door de ontleding is te verwaarlozen omdat de abstractie van een hydride-ion  $\text{H}^-$  van de  $\text{CH}_2$ -groep een te ongunstige reactie is. Hetzelfde geldt voor ketenoverdracht naar monomeer, waarbij het monomeer immers een  $\text{H}^-$  zou moeten abstraheren van de  $\text{CH}_2$ -groep bij het ketenuiteinde.

Werkt men in een *weinig polair medium* dan zal de carbanion-eindgroep weer een *ionenpaar vormen met het tegenion* en vindt er propagatie volgens een inschuifmechanisme plaats. Er treden dus vergelijkbare effecten van het oplosmiddel op als bij de hiervoor beschreven cationische polymerisatie.

**"Living Polymers" ofwel levende polymeren**

Kiest men als reactiemedium *een zuiver en watervrij aprotisch oplosmiddel* dan kan een keten in het geheel niet meer gestopt worden en spreekt men met de ontdekker Szwarz van een **levend polymeer**. In deze polymeren blijken alle eindgroepen actief en kan zich in een bepaald temperatuurgebied een evenwicht instellen tussen polymerisatie en depolymerisatie. In hoofdstuk 2 hebben we deze evenwichtspolymerisaties met hun kritische temperaturen reeds besproken. Wordt aan een levend polymeer nieuw monomeer toegevoegd dan gaat de polymerisatie weer verder. Kiest men daarbij voor een ander monomeer dan ontstaat dus een blokcopolymeer.

Een voorbeeld van de vorming van een levend polymeer is de polymerisatie van styreen, geïnitieerd door n-butyllithium in THF:

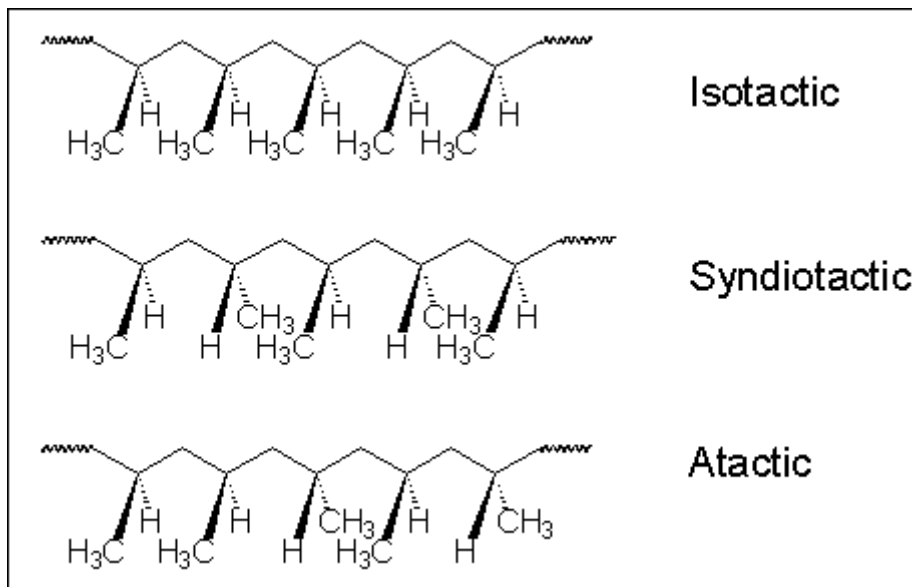


Een ander gevolg van het ontbreken van terminatie en ketenoverdracht is dat, onder gegeven omstandigheden waarin de initiatie zeer snel gebeurt, *alle ketens even lang groeien* en de *moleculgewichtverdeling zeer smal* zal blijven. Men heeft zo polystyreen bereikt met een dispersiegraad  $D=1,01$  door polymerisatie met naflylnatrium. Onder dergelijke condities levert ieder initiator molecuul precies 1 keten en spreekt men van *stoichiometrische polymerisatie*. De gekozen molaire verhoudingen van monomeer en initiator bepaalt direct de polymerisatiegraad van het te vormen, praktisch homodisperse, polymeer.

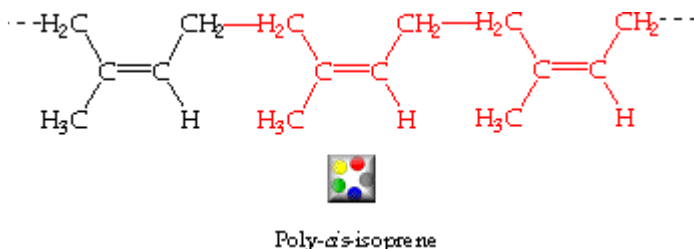


### 4.5 Stereospecifieke polymerisatie<sup>3</sup>

*Stereospecifieke polymerisaties* zijn belangrijk omdat de eigenschappen van een polymeer sterk afhankelijk zijn van de *stereoregulariteit* van de ketens. Deze bepaalt de ruimtelijke vorm van de ketens en daarmee de pakkingswijze van de ketens onderling en de mogelijkheid tot kristalvorming.



Figuur x. Twee regelmatige pakkingswijzen en een onregelmatige manier.



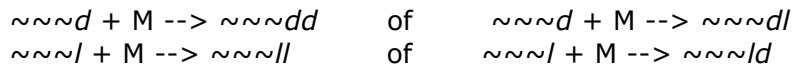
Figuur x. Voorbeeld van een cis-configuratie van een polymeer.

In de inleiding hebben we al kennis gemaakt met de stereochemische kwesties samenhangend met verschillen in atoomconfiguraties in de hoofdketen. Deze configuraties waren de *cis-* of *trans-*configuratie om een dubbele binding en de *d-* of *l-*configuratie om een asymmetrisch C-atoom. De mate waarin een bepaalde configuratie overheerst noemt men de stereoregulariteit en deze is afhankelijk van de condities waaronder het betreffende polymeer tot stand kwam. Is de stereoregulariteit groot dan waren de polymerisatiecondities specifiek voor de vorming van een bepaalde configuratie en spreekt men van een *stereospecifieke polymerisatie*.

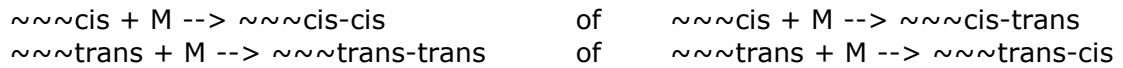
Bij de polymerisatie heeft ieder volgend monomeer dat aan het actieve ketenuiteinde aangelegd wordt, in principe de keus tussen cis- of trans-aanleg bij 1,4-polymerisatie van geconjugeerde diënen respectievelijk tussen *d-* of *l-* aanleg bij vinylpolymerisatie.

<sup>3</sup> Dit deel is overgenomen uit G. Challah,, “Polymeerchemie”, RUG

Beschouwen we slechts de invloed van de configuratie van de eindstandige monomeerrest dan zijn de mogelijkheden bij de aanleg van vinylmonomeer M:



en bij de 1,4-additie van diëen-monomeren:



in het geval van de vinylpolymerisatie spreekt men van isotactische aanleg (*dd* of *ll*) en van syndiotactische aanleg (*dl* of *ld*). De verhouding waarin deze optreden wordt gegeven door de verhouding van de snelheidsconstanten:

$$k_{iso}/k_{syn} = \exp\{(\Delta G_{syn} - \Delta G_{iso})/RT\}$$

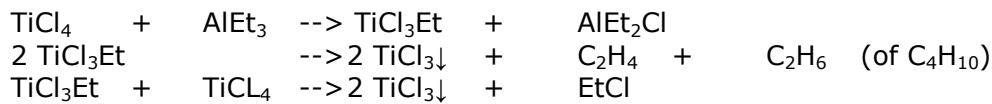
met  $\Delta G$  geven we de vrije activeringsenthalpie aan, dat is de toename in vrije enthalpie bij de vorming van de overgangstoestand (het geactiveerde complex) tussen ketenuiteinde en monomeer. De stereoregulatie hangt dus af van het verschil tussen  $\Delta G_{syn}$  en  $\Delta G_{iso}$  en zal in het algemeen beter worden naarmate de absolute reactietemperatuur  $T$  lager is. Is  $\Delta G_{syn}$  groter dan  $\Delta G_{iso}$  dan zal  $k_{iso}$  groter zijn dan  $k_{syn}$  en isotactische aanleg overheersen.

Bij aanleg van een monomeer aan een vrij radicaaluiteinde zal er geen duidelijke voorkeur bestaan voor isotactische of syndiotactische aanleg. Bovendien kan aan het nieuw radicaaluiteinde achteraf gemakkelijk omklappen van configuratie optreden (racemisatie).

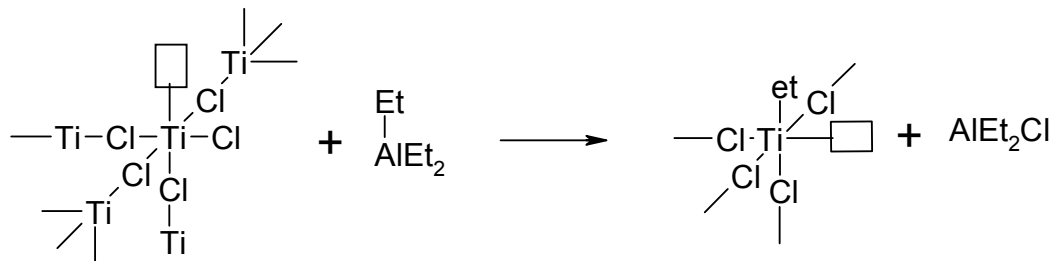
Zoals we eerder zagen, is de situatie bij ionische polymerisaties anders door de aanwezigheid van een tegenion. Het daardoor noodzakelijke inschuifmechanisme alsmede de solvatatie van de ionen of ionparen doen sterkere sterische en energetische interacties verwachten. Het kan dan een merkbaar verschil maken of de substituent  $X$  van het binnendringende monomeer  $CH_2=CHX$  in de overgangstoestand een isotactische of syndiotactische positie inneemt t.o.v. de  $X$  van het eindstandig monomeer. Daar ionische polymerisaties bovendien als regel bij lage temperatuur uitgevoerd worden was het achteraf niet vreemd dat men vroeger reeds, zij het onbewust, stereospecifiek gepolymeriseerd had. De echte ontdekking van stereospecifieke polymerisatie en van de daarmee samenhangende stereochemische verschijnselen dateert echter uit 1955 en staat op naam van K. Ziegler en G. Natta, Nobelprijswinnaars in 1963.

### 4.6 Ziegler-Natta polymerisatie

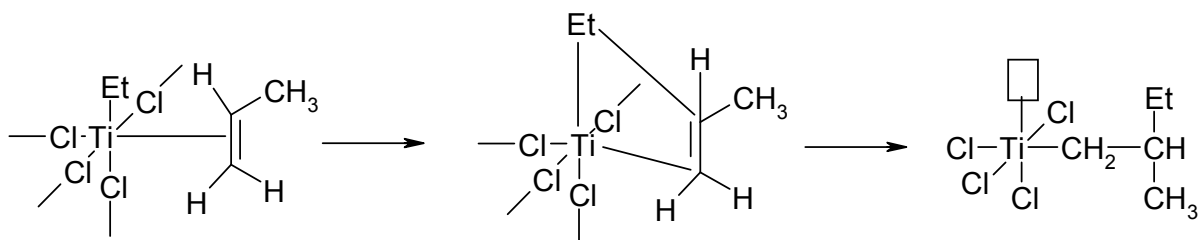
Ziegler-Natta katalysatoren bestaan uit *combinaties van overgangsmetaal-halogenen of esters van organometallische verbindingen met hoofdgroepmetalen*. In het onderstaande gedeelte zal de oorspronkelijke combinatie van  $\text{TiCl}_4$  met overmaat  $\text{AlEt}_3$  (Et = ethylgroep =  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ) worden gebruikt. In een apolair medium, bijvoorbeeld n-heptaan bij  $70^\circ\text{C}$  vindt er eerst reductie van  $\text{TiCl}_4$  plaats:



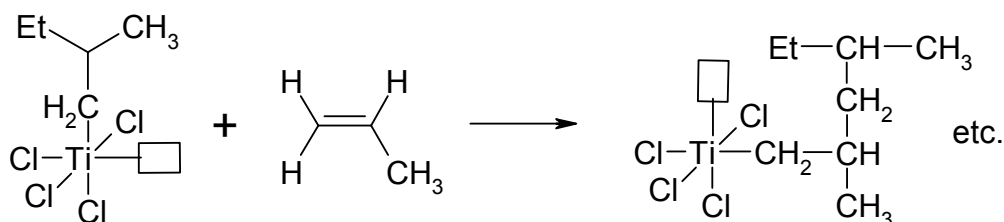
In het neergeslagen  $\text{TiCl}_3$  wordt een Ti-ion octaëdrisch omringd door zes Cl-ionen, die telkens gedeeld moeten worden met een volgend Ti-ion, zodat tegenover 1  $\text{Ti}^{3+}$ -ion inderdaad  $6 \times (1/2) = 3$  Cl<sup>-</sup>-ionen voorkomen. Op de kristalgrenzen van  $\text{TiCl}_3$  zitten noodzakelijkerwijs Cl<sup>-</sup> gaten dat wil zeggen Ti-ionen met vrije 3d valentie. Door oppervlakkige alkylering van de  $\text{TiCl}_3$  met  $\text{AlEt}_3$  ontstaat dan volgens Cossee (1960) de feitelijke heterogene katalysator:



Het Ti-ion van de katalysator gaat met de vrije 3d-valentie een  $\pi$ -complex aan met de  $\pi$ -binding van het vinylmonomeer, waarna omlegging van bindingen en initiatie optreedt. Voor propaan ziet dit er als volgt uit:



De verlengde alkylgroep springt spontaan terug naar de vacature waarin de omringing door ionen wat minder is. Daarna kan weer via een  $\pi$ -complex met monomeer propagatie plaatsvinden:

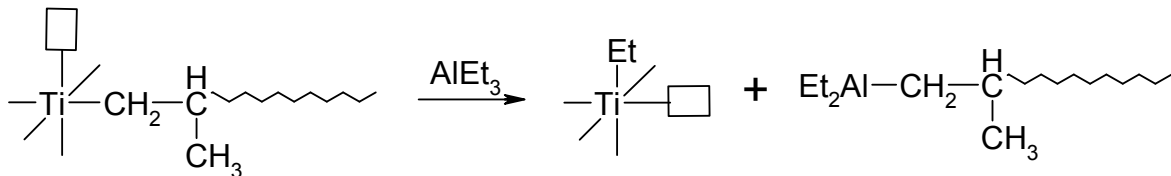


De versnellende werking van de katalysator berust op het feit dat het  $\pi$ -complex de verbreking van de Ti-Et-binding bij de initiatie vergemakkelijkt en daarnaast ook de verbreking van de Ti- $\text{CH}_2$  ketenuiteinde bij propagatie vergemakkelijkt.

Ieder volgend monomeer schuift tussen Ti en het  $\text{CH}_2$  ketenuiteinde. Bij dit inschuifmechanisme kan monomeer maar op 1 manier, met 1 richting van de  $\text{CH}_3$ -groep,

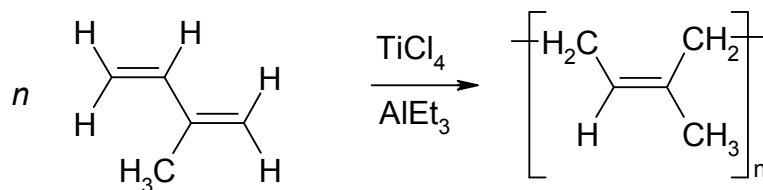
voldoende dicht naderen tot het Ti-ion op het vaste  $\text{TiCl}_3$ -oppervlak met het daaraan gebonden ketenuiteinde om een  $\pi$ -binding te vormen. Bovendien treft ieder volgend monomeer dezelfde werking van de katalysator.

In het Cossee-mechanisme blijft de rol van  $\text{AlEt}_3$  beperkt tot de vorming van oppervlakkig gealkyleerd vast  $\text{TiCl}_3$ , terwijl Natta nog aannam dat Al in het coördinatie-complex ook bij de initiatie en propagatie een essentiële rol speelt. Dit laatste is niet geheel juist gebleken. Wel kan overgebleven  $\text{AlEt}_3$  als ketenoverdrachtsmiddel dienen en dus de polymerisatiegraad beperken:



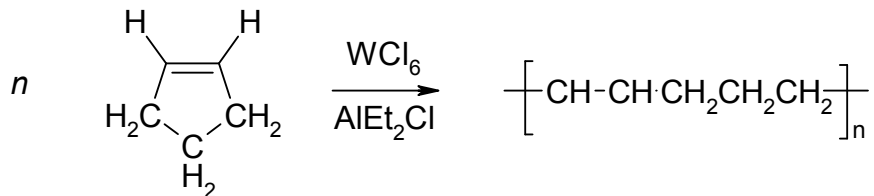
De Ziegler-Natta polymerisatie wordt ook toegepast op etheen dat weliswaar door het ontbreken van een substituent geen stereoregulair polymeer kan vormen, maar met deze techniek veel minder vertakt polyetheen vormt dat sterker kan kristalliseren en daarom Hoge-Dichtheid-PolyEtheen (HDPE) wordt genoemd. Dit in tegenstelling tot het polyetheen product met een hogere vertakkinggraad, dat moeilijker kan kristalliseren en daardoor ook een lagere dichtheid heeft (LDPE).

Ook de cis-trans isomerisatie kan worden beïnvloed door gebruik te maken van Ziegler-Natta achtige types katalysatoren. Als voorbeeld noemen we hier de cis-1,4-polymerisatie van isopreen:

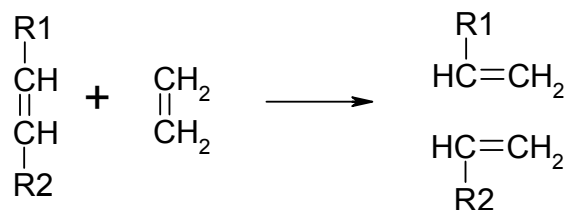


### 4.6 Ringopening-methathesis polymerisatie (ROMP)

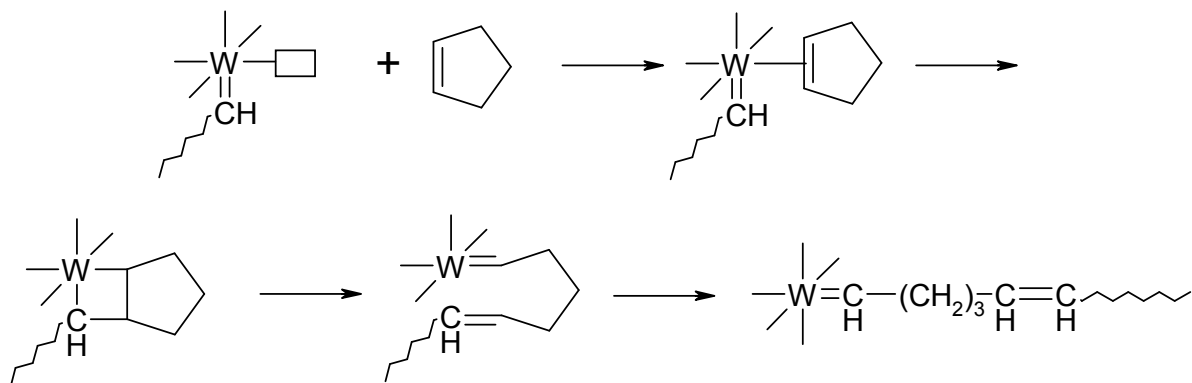
Toen Natta cyclopenteen probeerde te polymeriseren met speciaal homogene overgangsmetaalkatalysatoren, bijvoorbeeld MoCl<sub>5</sub> of WCl<sub>6</sub> gecombineerd met alkyl-Al, verkreeg hij geen polycyclopenteen, maar een lineaire keten van alternerende vinyleen en trimethyleen eenheden:



Dit polypentenamer is een elastomeer met eigenschappen die afhankelijk zijn van de cis-trans verdeling binnen het elastomeer. Alleen ringen die onder spanning stonden konden worden gebruikt als monomeren, anders was de reactie niet exotherm genoeg en bleek de plafondtemperatuur te laag om een geschikt polymeer te kunnen maken. Dit type RingOpenings Polymerisatie bleek te zijn gerelateerd aan de metathesis van olefinen, bekend vanuit de petrochemische industrie, bijvoorbeeld:



Daarom werd de naam *RingOpening Metathesis Polymerisatie (ROMP)* voor dit type reactie geïntroduceerd. Bij de propagatiestap vormt de dubbele binding van cyclopenteen een π-complex met een vacante orbitaal (□) van W, welke is verbonden met het eind van de groeiende keten



Na een herschikking van bindingen, wordt het cyclopenteen ingeschoven tussen de W en de eindgroep, terwijl opnieuw een vacante orbitaal wordt gegenereerd waardoor de katalysator actief blijft. Het zal duidelijk zijn dat, gezien het mechanisme, *ROMP behoort tot de stereospecifieke polymerisaties*. Het blijkt een geschikte techniek te zijn voor het maken van copolymeren van verschillende cycloalkenen. Zelfs *blokcopolymeren* kunnen worden geproduceerd, door gebruik te maken van speciale katalysatoren waarmee levende polymeren kunnen worden geproduceerd.