

ΑΣΚΗΣΗ 7^η

ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΠΛΑΓΙΑΣ ΑΛΥΣΙΔΑΣ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ: ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΠΟΛΥ(ΜΕΘΑΚΡΥΛΙΚΟΥ-*t*-ΒΟΥΤΥΛΕΣΤΕΡΑ)

Σκοπός

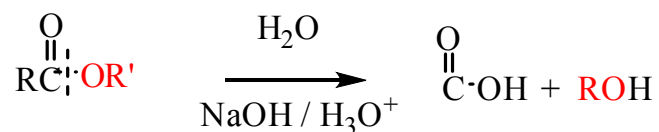
Σκοπός του πειράματος είναι η κατάλληλη χημική τροποποίηση ενός υδρόφοβου πολυμερούς μετά τη σύνθεση, ώστε να προκύψει ένα υδρόφιλο πολυμερές το πολυ(μεθακρυλικό οξύ). Το πολυ(μεθακρυλικό οξύ) προκύπτει με αντίδραση υδρόλυσης της πλευρικής ομάδας του εστέρα του πολυ(μεθακρυλικού-*t*-βουτυλεστέρα). Το προϊόν χαρακτηρίζεται με φασματοσκοπία υπερύθρου. Παράλληλα πραγματοποιείται μελέτη της διαλυτότητας των δύο πολυμερών, πριν και μετά την τροποποίηση, σε διαφορετικούς διαλύτες.

Εισαγωγή

Οι αντιδράσεις τροποποίησης της πλευρικής αλυσίδας ενός πολυμερούς μπορούν να θεωρηθούν ως μια άλλη τέταρτη μέθοδος σύνθεσης πολυμερών μετά τον πολυμερισμό προσθήκης, συμπύκνωσης και τον πολυμερισμό διάνοιξης δακτυλίου. Οι λόγοι που καθιστούν σημαντική την ανάπτυξη τέτοιων αντιδράσεων είναι πολλοί και διαφορετικοί. Ένας προφανής λόγος είναι η επακόλουθη αλλαγή των ιδιοτήτων του πολυμερούς, με την αλλαγή της πλευρικής ομάδας. Αυτό πιθανώς να είναι απαραίτητο σε περιπτώσεις όπου το επιθυμητό πολυμερές προκύπτει από μονομερές, του οποίου η πλευρική ομάδα είναι ευαίσθητη στις συνθήκες πολυμερισμού. Ένας δεύτερος λόγος είναι ότι με την μέθοδο αυτή μπορούν να συντεθούν ενοφθαλμισμένα πολυμερή και πολυμερή με διασταυρώσεις. Επίσης τέτοιου είδους αντιδράσεις είναι σημαντικές για τη δημιουργία πλευρικών ομάδων στα πολυμερή οι οποίες είναι ικανές να αλληλεπιδρούν με 'ενεργές μονάδες' όπως βιολογικά μόρια ή ομάδες που περιέχουν μεταβατικά στοιχεία. Ένα παράδειγμα είναι η δέσμευση ενζύμων σε πολυμερικά υποστρώματα.

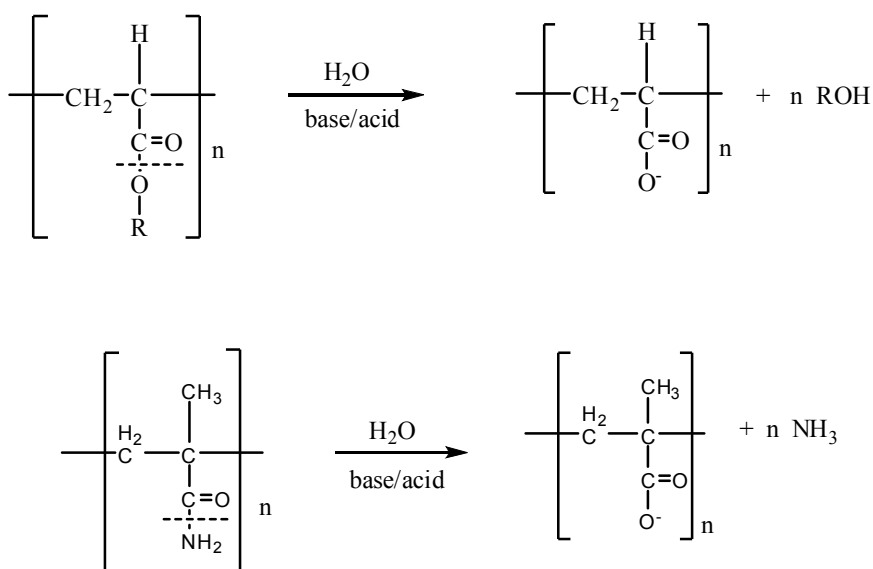
Μια σημαντική κατηγορία αντιδράσεων τροποποίησης των πλευρικών ομάδων πολυμερών είναι οι αντιδράσεις υδρόλυσης. Η αντίδραση υδρόλυσης εστέρων

πραγματοποιείται είτε με υδατικό διάλυμα βάσης είτε με υδατικό διάλυμα οξέος προς σχηματισμό καρβοξυλικών οξέων και αλκοολών (Σχήμα 1).



Σχήμα 1: Υδρόλυση εστέρων σε όξινες ή βασικές συνθήκες

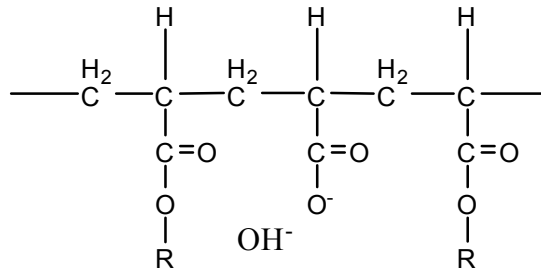
Η αντίστοιχη αντίδραση υδρόλυσης των πολυ(βινυλικών εστέρων) και των πολυ(βινυλικών αμιδίων) προς πολυ(βινυλικά καρβοξυλικά οξέα) παρουσιάζεται στο σχήμα 2.



Σχήμα 2: Αντίδραση υδρόλυσης πολυ(βινυλικών εστέρων) και πολυ(βινυλικών αμιδίων)

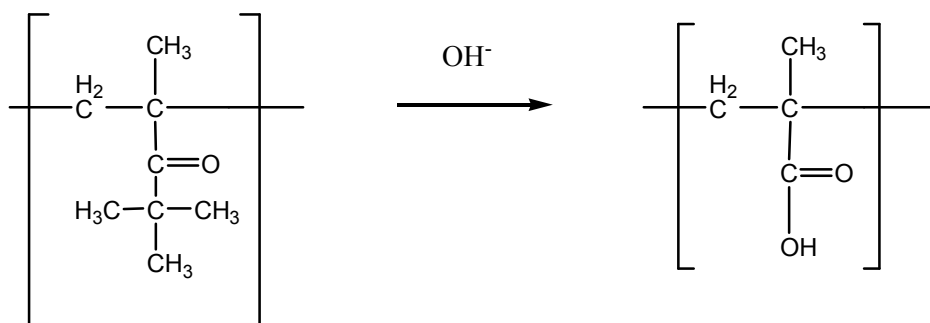
Οι αντιδράσεις υδρόλυσης των πλευρικών ομάδων πολυμερικών μορίων διαφέρουν από τις αντίστοιχες αντιδράσεις υδρόλυσης μικρών μορίων εστέρων και αμιδίων προς καρβοξυλικά οξέα. Η διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι το αρνητικό φορτίο που προκύπτει από την υδρόλυση της ομάδας του εστέρα εμποδίζει την προσέγγιση βάσης

(OH⁻), προκειμένου να γίνει η υδρόλυση γειτονικών εστερικών ομάδων (Σχήμα 3). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ταχύτητας της αντίδρασης και το σχηματισμό μερικώς υδρολυμένων πολυμερών.



Σχήμα 3: Μερική υδρόλυση πολυεστέρα

Το πολυ(μεθακρυλικό οξύ) πολυμερίζεται πολύ εύκολα με την μέθοδο των ελευθέρων ριζών χρησιμοποιώντας το αντίστοιχο μονομερές. Σε περίπτωση όμως που απαιτείται πολυμερές με στενή κατανομή μοριακού βάρους αυτή η μέθοδος δεν είναι κατάλληλη. Σε αυτήν την περίπτωση απαιτείται η χρήση του ανιοντικού πολυμερισμού. Το μεθακρυλικό οξύ (μονομερές) είναι όμως ευαίσθητο στις συνθήκες διεξαγωγής του ανιοντικού πολυμερισμού. Όποτε ένας τρόπος παρασκευής μονοδιάσπαρτου δείγματος μεθακρυλικού οξέος είναι αρχικά η σύνθεση του πολυ(μεθακρυλικού-*t*-βουτυλεστέρα), με την μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού και στην συνέχεια ο σχηματισμός του επιθυμητού πολυ(μεθακρυλικού οξέος) με υδρόλυση της πλευρικής ομάδας του πολυ(μεθακρυλικού-*t*-βουτυλεστέρα) (Σχήμα 4)



Σχήμα 4: Αντίδραση υδρόλυσης του πολυ(μεθακρυλικού-*t*-βουτυλεστέρα)

Πειραματικό Μέρος

Αντιδραστήρια

Πολυ(μεθακρυλικός-*t*-βουτυλεστέρες)

Τριφθοροξικό οξύ (TFA)

Διαλύτες

Διχλωρομεθάνιο

Εξάνιο

Απιονισμένο Νερό

Τετραϋδροφουράνιο

Μεθανόλη

Πειραματική Διαδικασία

Σε σφαιρική φιάλη των 100 ml προστίθενται 1 g πολυ(μεθακρυλικού-*t*-βουτυλεστέρα), και 10 ml διχλωρομεθάνιο. Το παραπάνω μίγμα αναδεύεται για περίπου 10 λεπτά ώστε να διαλυθεί πλήρως το πολυμερές. Στην συνέχεια προστίθεται τριφθοροξικό οξύ σε ποσότητα πενταπλάσια από αυτή των ομάδων του βουτυλεστέρα (σε moles). Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για περίπου 3 h. Μετά το τέλος της αντίδρασης, ο διαλύτης και η περίσσεια του τριφθοροξικού οξέος απομακρύνονται από το ετερογενές μίγμα με απόχυση. Το στερεό υλικό που προκύπτει ξεπλένεται 3 φορές με 3 ml διχλωρομεθανίου και αφήνεται για περίπου 10 λεπτά για ξήρανση στον απαγωγό. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται μελέτη διαλυτότητας των δυο πολυμερών, πριν και μετά την τροποποίηση, στους παρακάτω διαλύτες: νερό, μεθανόλη, διχλωρομεθάνιο, τετραϋδροφουράνιο και εξάνιο. Συγκεκριμένα σε 5 δοκιμαστικούς σωλήνες προστίθενται από 0,05 g του πολυ(μεθακρυλικού οξέος) στον καθένα και σε άλλους 5 προστίθενται από 0,05 g πολυ(μεθακρυλικού-*t*-βουτυλεστέρα) στον καθένα. Στη συνέχεια σε καθένα από αυτούς προστίθεται ένας από τους παραπάνω διαλύτες και παρατηρείται η συμπεριφορά του πολυμερούς ως προς την διαλυτότητα.

Ερωτήσεις

1. Σχεδιάστε το μηχανισμό της αντίδρασης υδρόλυσης σε (α) βασικές και (β) όξινες συνθήκες.
2. Ερμηνεύστε τα φάσματα υπερύθρου που σας δίνονται για το αρχικό και το υδρολυμένο πολυμερές.
3. Εξηγήστε τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τη μελέτη διαλυτότητας των πολυμερών. Σχολιάστε τα αποτελέσματα στον ίδιο διαλύτη συγκριτικά για τα δύο πολυμερή.

Βιβλιογραφία

1. Allcock, H.R.; Lampe, F.W. *Contemporary Polymer Chemistry*, 2nd ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1990.
2. Sandlet S. R., Karo W., Bonesteel J., Perace E. M., *Polymer Synthesis and Characterization, A Laboratory Manual*, Academic Press, 1998.
3. Sanjua S., Tran Y., *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 4305-4319, 2008.
4. Storey R.F., Scheuer, A.D., Achord B.C., *Polymer* 46 (2005) 2141–2152.
5. Andre´X., Zhang M., Muller A. H., *Macromol. Rapid Commun.*, 26, 558–563, 2005.