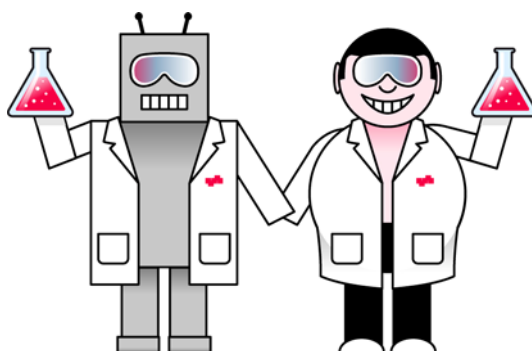


# Polymerisationsmechanismen

C. Slugovc

Letzte Änderung: 14.02.2011



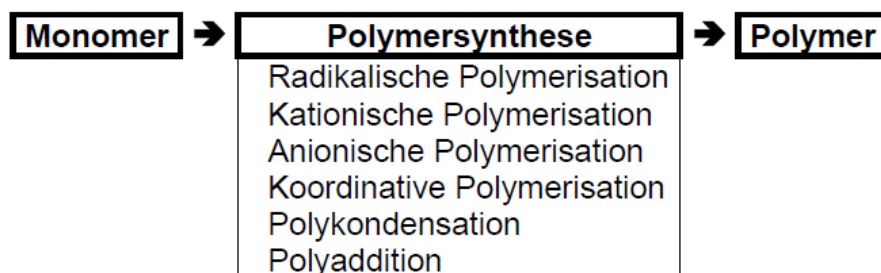
## INHALT

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Radikalische Polymerisation</b>	<b>2</b>
2.1	Monomere für die radikalische Polymerisation	3
2.2	Initiatoren für die radikalische Polymerisation	3
2.3	Kinetik von Radikalpolymerisationen	5
2.4	Die Rolle des Sauerstoffs	6
<b>3</b>	<b>Anionische Polymerisation</b>	<b>6</b>
3.1	Monomere für die anionische Polymerisation	7
3.2	Initiatoren und Lösungsmittel für die anionische Polymerisation	7
<b>4</b>	<b>Kationische Polymerisation</b>	<b>9</b>
4.1	Monomere für die kationische Polymerisation	9
4.2	Initiatoren in der kationischen Polymerisation	9
<b>5</b>	<b>Polykondensation</b>	<b>10</b>
5.1	Kinetik von Polykondensationsreaktionen	11
5.2	Monomere und Katalysatoren für die Polykondensation	12
<b>6</b>	<b>Polyadditionen</b>	<b>12</b>
<b>7</b>	<b>Ziegler-Natta-Polymerisation</b>	<b>14</b>
7.1	Heterogene Ziegler-Natta-Polymerisation	14
7.2	Homogene Ziegler-Natta-Polymerisation	14
<b>8</b>	<b>Metathesepolymerisation</b>	<b>15</b>
<b>9</b>	<b>Literatur</b>	<b>16</b>

## 1 Einleitung

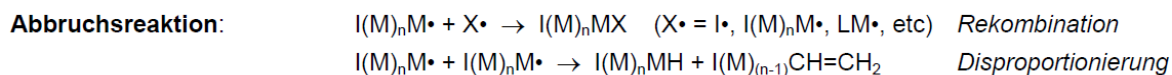
Monomere (*engl.* monomers) werden durch Polymerisation (*engl.* polymerization) zu Polymeren umgesetzt. Eine gebräuchliche Klassifizierung von Polymerisationen wird nach deren Reaktionsmechanismen vorgenommen (vgl. Abb. 1.1).

**Abb. 1.1** Klassifizierung der Polymersynthese nach Reaktionstypen



## 2 Radikalische Polymerisation

Radikalische Polymerisationen werden durch Radikale ausgelöst und durch wachsende Makroradikale fortgepflanzt. Auslösende Radikale entstehen nur selten aus den Monomeren selbst, weit häufiger jedoch thermisch, strahlungsschemisch oder elektrochemisch aus zugesetzten Initiatoren. Das Initiatorradikal  $I\bullet$  lagert in der eigentlichen Startreaktion ein Monomermolekül  $M$  an. Das so gebildete Monomerradikal  $IM\bullet$  addiert in der Wachstumsreaktion weitere Monomermoleküle. Solche wachsenden Makroradikale  $MM\bullet$  können aber auch mit sich selbst oder mit anderen Radikalen ( $I\bullet$ ,  $IM\bullet$ , etc) reagieren. Diese Abbruchreaktionen sind dafür verantwortlich, dass die Konzentration aktiver Zentren stets niedrig liegt (ca. in der Größenordnung  $10^{-8}$  mol/L). Radikale gehen weiters Nebenreaktionen mit Lösungsmitteln  $LM$ , Verunreinigungen, Initiatoren, Monomeren und Polymeren ein. So gebildete Radikale greifen wieder in die Polymerisationsreaktion ein, sodass es zu Polymeren mit verschiedener Konstitution, Konfiguration, Molmasse und/oder Molmassenverteilung kommen kann. Dadurch können radikalische Polymerisationen durch die gewählten Reaktionsbedingungen gesteuert werden.





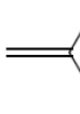


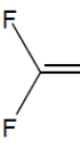

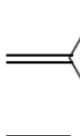




Während der Wachstumsreaktion werden Monomere überwiegend in Kopf-Schwanz-Stellung angelagert; die **Regiospezifität** radikalischer Reaktionen beträgt jedoch nicht 100 %. Größere Anteile an Kopf-Kopf- und Schwanz-Schwanz-Strukturen erhält man bei Monomeren  $H_2C=CR_1R_2$  mit sterisch anspruchslosen Substituenten  $R_1$  und  $R_2$  und geringer Resonanzstabilisierung der Makroradikale. Die **Stereospezifität** von Radikalpolymerisationen ist nicht groß, da die Konformationen wachsender Radikale entweder planar oder diejenige von schnell umklappenden Pyramiden ist. Der Wachstumsschritt wird meist von den sterischen Gegebenheiten am prochiralen Kohlenstoffatom kontrolliert, und zwar durch Abstoßung der Substituenten. Die meisten Polyvinyl- und Polyacryl-Verbindungen sind daher syndiotaktisch.

## 2.1 Monomere für die radikalische Polymerisation

Die typischen Monomere für die radikalische Polymerisation sind Alkene. In Abb. 2.1.1 wurden gebräuchliche Alkene zusammengefasst.

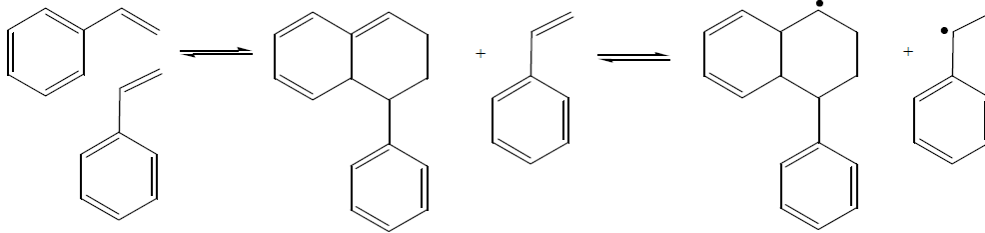
**Abb. 2.1.1** Einige Monomere für die radikalische Polymerisation

Monomer	Name	Polymer
	Ethen	Polyethen, Polyethylen ( <b>PE</b> )
	Propen	Polypropen, Polypropylen, ( <b>PP</b> )
	Styrol	Polystyrol ( <b>PS</b> )
	Butadien	Polybutadien ( <b>BR</b> )
	2-Methylbutadien, Isopren	Polyisopren ( <b>IR</b> )
	Chlorethen, Vinylchlorid	Polyvinylchlorid ( <b>PVC</b> )
	Fluorethen, Vinylfluorid	Polyvinylfluorid ( <b>PVF</b> )
	Tetrafluorethen	Teflon <sup>®</sup>
	Acrylsäureester	Polymethylacrylat ( <b>PMA</b> ) (R=Me)
	Metacrylsäureester	Polymethylmetacrylat ( <b>PMMA</b> ) (R=Me)
	Acrylnitril	Polyacrylnitril ( <b>PAN</b> )
	Vinylacetat	Polyvinylacetat ( <b>PVAc</b> )

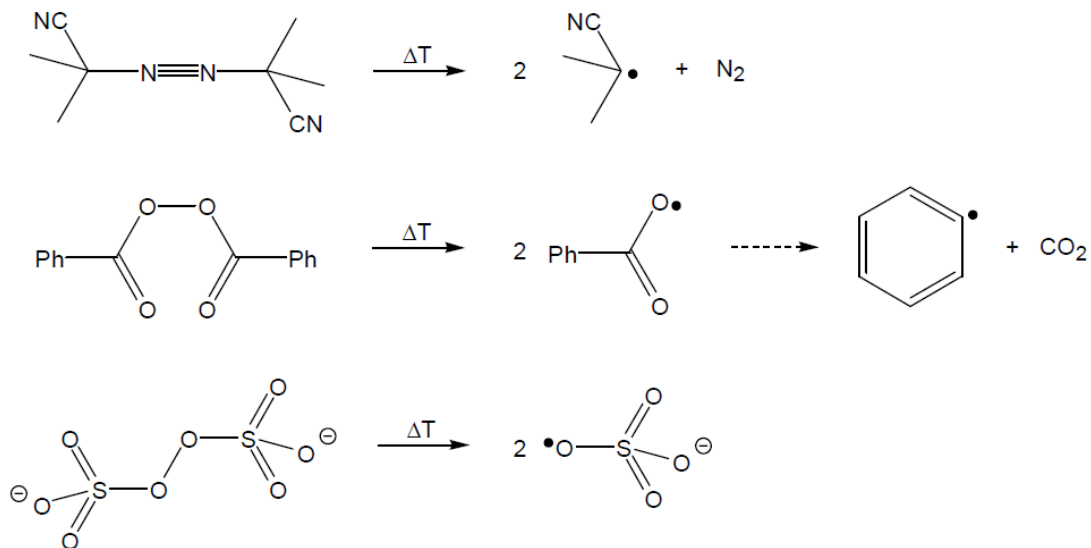
*Merke: Propen wird praktisch NICHT radikalisch polymerisiert – PE kann durch radikalische Polymerisation bei 200 °C und einem Druck von ca. 1000 - 2000 bar dargestellt werden (low-density polyethylene)*

## 2.2 Initiatoren für die radikalische Polymerisation

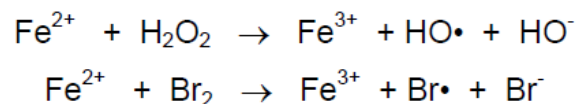
Radikalische Polymerisationen werden also durch Radikale ausgelöst und durch wachsende Makroradikale weitergeführt. Auslösende Radikale entstehen selten aus den Monomeren selbst (selbstinitiierte Polymerisationen). Meist werden Radikale aus zugesetzten Initiatoren gebildet. Dies kann thermisch, strahlungschemisch oder durch Redoxreaktionen passieren. Radikalbildungsreaktionen sind also homolytische Bindungs-Spaltungen oder Elektronenübertragungsreaktionen. **Selbstinitiierte Polymerisation** ist von Styrol bekannt. Folgende Abbildung 2.2.1 zeigt den wahrscheinlichen Initiationsmechanismus. Weiters polymerisieren einige Styrol-derivate, Methylmetacrylat, 2-Vinylpyridin oder Vinylfuran selbstinitiiierend. Diese Art von Polymerisation ist zwar thermisch bedingt, ist aber von den „konventionellen spontanen“ Polymerisationen zu unterscheiden, die durch Licht, Verunreinigungen usw. ausgelöst werden. Diese werden ebenfalls „thermische Polymerisationen“ genannt.

**Abb. 2.2.1** Thermische Radikalbildung aus monomeren Styrol

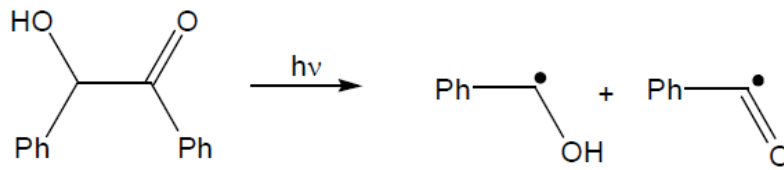
Typische **thermische Initiatoren** sind N,N-Azobisisobutyronitril = 2,2'-Azo-di(isobutyronitril) (AIBN), Dibenzoylperoxid (BPO) oder Kaliumpersulfat ( $K_2S_2O_8$ ). Letzteres zerfällt in alkalischer bis neutraler Lösung in zwei „Sulfatradikalanionen“. In Abbildung 2.2.2 sind die entsprechenden Radikalbildungsreaktionen dargestellt.

**Abb. 2.2.2** Thermische Radikalbildung aus Initiatoren

**Redoxinitiatoren** sind für Tieftemperatur- und Raumtemperatur-Reaktionen geeignet, da die ausgesuchten Redoxreaktionen eine geringe Aktivierungsenergie benötigen. Typische Redoxinitiatoren sind Peroxide mit Eisen(II)salzen. Ein Nachteil liegt in der gesteigerten Oxidationsempfindlichkeit des Polymers (wird vom Metall verursacht). Abb. 2.2.3 zeigt zwei Fe(II) basierte Redoxinitiatorsysteme.

**Abb. 2.2.3** Redoxinitiatoren auf Eisen(II)-Basis

**Photoinitiatoren** sind Verbindungen, die durch Einwirkung von kurzweiligem oder auch sichtbarem Licht in Radikale zerfallen. Durch Absorption der Strahlungsenergie werden im Photoinitiator  $\pi$ -Elektronen auf ein höheres Niveau angehoben. Der angeregte Zustand  $\pi^*$  hat nur eine kurze Lebensdauer, bietet aber auch die Möglichkeit des Zerfalls des Moleküls in Radikale. Ein typischer Photoinitiator ist Benzoin (Abb. 2.2.4).

Abb. 2.2.4  $h\nu$ -induzierter Zerfall von Benzoin.

### 2.3 Kinetik von Radikalpolymerisationen

Da ständig neue Initiator-, Monomer- und Makroradikale gebildet und wieder durch Abbruchreaktionen vernichtet werden, stellt sich schon in wenigen Sekunden bei sehr kleinen Umsätzen eine konstante Konzentration an allen im System vorhandenen Radikalen ein (nicht jedoch an individuellen Radikalsorten). In diesem **stationären Zustand** (engl. steady state) werden in einer Zeiteinheit genau so viele Radikale neu gebildet wie durch Abbruchreaktionen wieder vernichtet werden. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist der Initiatorzerfall. Bei genügend niedrigen Initiatorkonzentrationen werden wachsende Makroradikale hauptsächlich durch gegenseitige Deaktivierung zerstört.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in der **idealen Reaktionskinetik**<sup>1</sup> direkt proportional der Monomerkonzentration. Mit fallender Monomerkonzentration nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit linear ab. Wenn das Lösungsmittel nicht in den Initiatorzerfall eingreift, sind Polymerisationen in Masse stets schneller als solche in Lösung. Die Polymerisationsgeschwindigkeit sollte außerdem proportional der Wurzel aus der Initiatorkonzentration sein. Größere Initiatorkonzentrationen führen zwar zu höheren Polymerisationsgeschwindigkeiten, jedoch zu niedrigeren kinetischen Kettenlängen und im Endeffekt zu kleineren Polymerisationsgraden.<sup>2</sup>

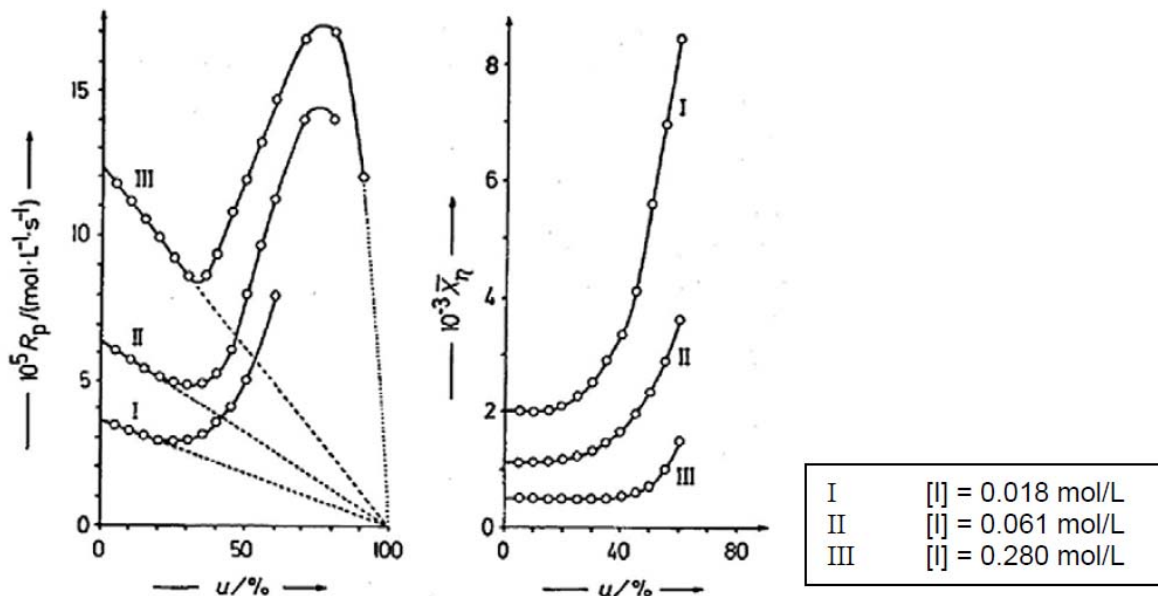
Die ideale Reaktionskinetik ist in der Praxis aber nur bei kleinsten Umsätzen und kleinster Initiatorkonzentration gegeben. Im Allgemeinen ist vielmehr eine **nicht ideale Kinetik** vorherrschend. Man beobachtet z.B., dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Polymerisation in Masse oder stark konzentrierten Lösungen stark ansteigt. Gleichzeitig nehmen die Polymerisationsgrade stark zu. Diese Selbstbeschleunigung (Trommsdorff-Norrish-Effekt oder Gel-Effekt) ist umso ausgeprägter, je viskoser das System ist. Die Ursache liegt in einer geänderten Diffusionskontrolle des Systems. Makroradikale können sich mit zunehmender Viskosität immer schwerer gegenseitig deaktivieren, gleichzeitig nimmt die Initiatorkonzentration zu, sodass die Konzentration von Makroradikalen bei einsetzen des Geleffekts sprunghaft ansteigt. Der Polymerisationsgrad steigt steil an und es entsteht eine breite (u.U. bimodale) Molmassenverteilung. Bei noch größeren Umsätzen erstarrt das System zu einer festen Masse. Damit wird auch eine Diffusion der Monomere verhindert und folglich stockt das Kettenwachstum. Nach Einsetzen dieses Glas-Effekts sinkt daher die Polymerisationsgeschwindigkeit bis auf Null ab: das Monomer wird nicht vollständig polymerisiert.

<sup>1</sup> Eine ideale Polymerisationskinetik wird unter folgenden Voraussetzungen erhalten:

- (a) es gibt keine Übertragungsreaktionen;
- (b) alle Reaktionen sind irreversibel;
- (c)  $[I] \approx [I]_0$ ;
- (d) die effektive Initiatorkonzentration ist stationär  $[I\cdot] = [I\cdot]_{\text{stat}}$ ;
- (e)  $[I(M)_n M\cdot] = [I(M)_n M\cdot]_{\text{stat}}$ ;
- (f) für das Wachstum und den Abbruch gilt das Prinzip der gleichen chemischen Reaktivität (keine Molmassenabhängigkeit);
- (g) der Abbruch erfolgt nur durch Deaktivierung zweier Makroradikale.

<sup>2</sup> Die kinetische Kettenlänge gibt an, wie viele Monomereinheiten an ein Initiatormolekül angelagert werden, bevor das Makroradikal durch Abbruch vernichtet wird.

**Abb. 2.2.5** Änderung der Polymerisationsgeschwindigkeit (links) bzw. des viskosimetrischen Polymerisationsgrades (rechts) mit dem Umsatz  $u$  an Styrol



## 2.4 Die Rolle des Sauerstoffs

Luftsauerstoff kann durch seine biradikalische Struktur einerseits Polymerisationen unbeabsichtigt initiieren, andererseits aber auch inhibieren, da er sich zu anderen Radikalen addiert und diese meist vergleichsweise sehr reaktionsträge sind ( $O_2 + I\cdot \rightarrow I-O-O\cdot$ ). Daher müssen Monomere stabilisiert (z.B. mit Hydrochinon) und radikalische Polymerisationen meist unter Sauerstoffausschluss durchgeführt werden.

## 3 Anionische Polymerisation

Bei ionischen Polymerisationen werden Monomere nacheinander an wachsende Makroionen angelagert. Ionische Reaktionen erfolgen nicht spontan. Sie werden durch anionische ( $I^-$ ) oder kationische ( $I^+$ ) Initiatoren ausgelöst. In den Initiatoranionen  $I^-$ , den Monomerionen  $IM^-$  und den Makroionen  $I(M)_n^-$  müssen die negativen Ladungen stabilisiert werden können. Geschwindigkeit und Stereospezifitäten werden stark von Gegenionen und dem Lösungsmittel beeinflusst.

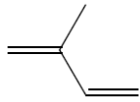
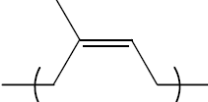
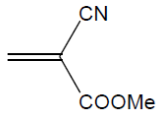
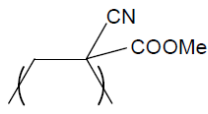
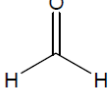
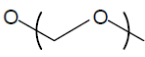
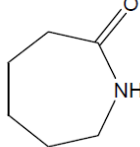
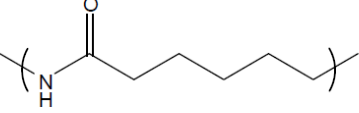
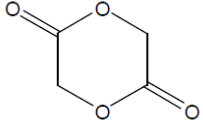
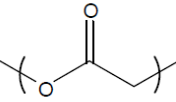
Anionische Polymerisationen werden großtechnisch weit weniger häufig ausgeführt als radikalische. Das liegt daran, dass weniger Monomere anionisch polymerisierbar sind; statistische Copolymerisationen wegen der starken Polaritätsunterschiede der Monomere schwierig sind und teure, ökologisch bedenkliche Lösungsmittel und Initiatoren notwendig sind.

Wachsende Makroionen reagieren rasch mit Wasser und meist auch mit Sauerstoff. Wasserspuren und Luftsauerstoff müssen daher rigoros ausgeschlossen werden.

### 3.1 Monomere für die anionische Polymerisation

Anionisch polymerisierbar sind Moleküle mit elektronenanziehenden Gruppen als Substituenten. Typische Monomere sind: 1,3-Diene, Acrylverbindungen, Aldehyde, Ketone oder Isocyanate. Weiters ist anionische Ringöffnungspolymerisation von Oxiranen, Thiiranen, Glycoliden, Lactamen oder Lactonen möglich. Abbildung 3.1.1 gibt einen Überblick.

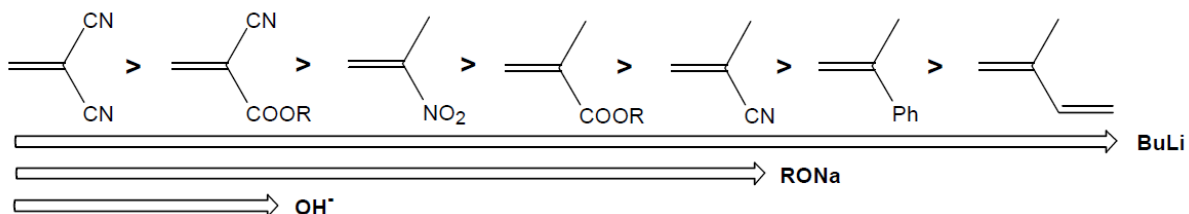
**Abb. 3.1.1** Einige Monomere für die anionische Polymerisation

Monomer	Name	Repetiereinheit
	2-Methylbutadien, Isopren	
	Methylcyanacrylat	
	Formaldehyd	
	$\epsilon$ -Caprolactam	
	Glycolid	

### 3.2 Initiatoren und Lösungsmittel für die anionische Polymerisation

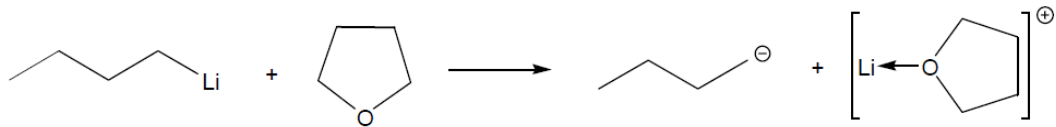
Anionische Polymerisationen werden durch Basen oder Lewis-Basen initiiert, z.B. durch Alkalimetalle, Alkoholate, Amine, Phosphine oder Natriumnaphtalin, und meist in Lösungsmittel wie THF, Ethylenglykoldimethylether oder Pyridin durchgeführt. Schwach elektronenakzeptierende Monomere benötigen starke Basen, stark akzeptierende dagegen nur schwache. Methylcyanoacrylat wird z.B. schon von der schwachen Base Wasser polymerisiert (Wirkungsweise von Sekundenklebern).

**Abb. 3.1.2** Reaktivität verschiedener Monomere

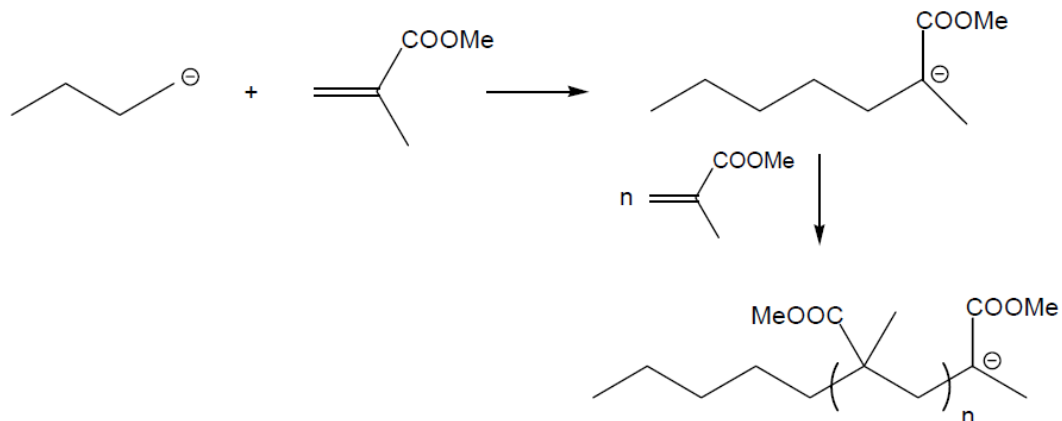


Das primär gebildete Initiatorion ist jedoch nicht immer die initiiierende Spezies. Starke Basen wie *t*-Butylalkoholat reagieren z. B. mit dem Lösungsmittel Dimethylsulfoxid (DMSO) dessen Anion das eigentliche Initiatorion ist. Abbildung 3.1.3 zeigt eine Initiationsreaktion und Abbildung 3.1.4 eine Polymerisationsreaktion.

**Abb. 3.1.3** Startreaktion von *n*-BuLi in THF



**Abb. 3.1.4** Polymerisationsreaktion von Methyl-Metacrylat



Wird die anionische Polymerisation sauber durchgeführt, kommt es kaum zu Abbruchreaktionen und daher auch zu einem quantitativen Umsatz zu linearen Polymeren mit einer geringen mittleren Molmassenverteilung. Der durchschnittliche Polymerisationsgrad ist in erster Linie vom Verhältnis Monomer zu Initiator abhängig. Dadurch ist allerdings das Erreichen von hohen Molmassen sehr schwierig, da dafür mit sehr geringen Initiatorkonzentrationen gearbeitet werden muss (dies bedingt auch eine sehr lange Polymerisationszeit).

**Stereokontrolle** wird hauptsächlich durch die Polaritäten von Lösungsmitteln und Monomeren, der Art und Konzentration der Gegenionen und der Temperatur bestimmt. Generell kann gesagt werden, dass anionische Polymerisationen von polaren Monomeren in polaren Lösungsmitteln nur wenig, solche von apolaren Monomeren in apolaren Lösungsmitteln dagegen sehr stereokontrolliert sind.

Die Reaktion wird üblicherweise durch die Zugabe von Elektrophilen abgebrochen. Typische Reagenzien für einen Kettenabbruch sind HCl oder Wasser. Die Endgruppe kann daher auch gezielt funktionalisiert werden (mit CO<sub>2</sub>, Ethylenoxid, etc.). Das geht soweit, dass Pfropfcopolymere durch den Abbruch der Reaktion mit einem geeigneten anderen seitengruppenfunktionalisierten Polymer hergestellt werden können. Voraussetzung für diese Vorgangsweisen ist eine **lebende Polymerisation**. Eine Polymerisation wird als lebend bezeichnet, wenn der Reaktionsfortgang erst mit der Konsumation des letzten Monomers stoppt und bei erneuter Zugabe von Monomer weiterläuft. Gibt man stattdessen ein zweites (anders geartetes) Monomer hinzu, entstehen Blockcopolymere.



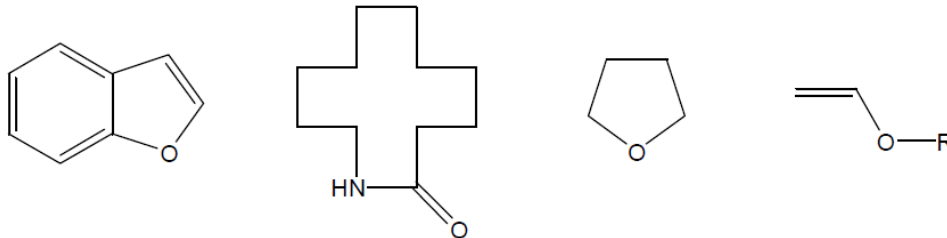
## 4 Kationische Polymerisation

Bei der kationischen Polymerisation reagieren (elektronenarme) Initiatoren mit elektronendonierenden Monomeren. Für die kationische Polymerisation eignen sich elektronenreiche Olefinverbindungen, Verbindungen des Typs  $R_2C=X$  ( $X = \text{Heteroatom}$ ) und Ringmoleküle mit ringständigen Heteroatomen. Weil Kationen sehr reaktiv sind und sich kaum stabilisieren lassen, was oft zu spontanem und unkontrolliertem Abbruch führt (bedingt breite Molmassenverteilung und starke Verzweigung der Polymere), wird diese Methode selten angewandt.

### 4.1 Monomere für die kationische Polymerisation

Typische Monomere für die kationische Polymerisation sind in Abbildung 4.1.1 dargestellt.

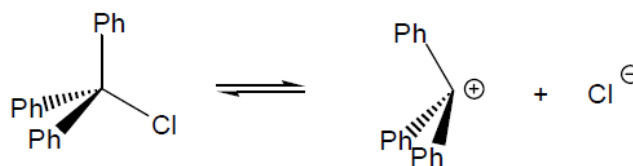
**Abb. 4.1.1** Benzofuran, Laurinlactam, Tetrahydrofuran und Vinylalkylether



### 4.2 Initiatoren in der kationischen Polymerisation

Kationisch wirkende Initiatoren benötigen ein nicht nucleophiles Gegen(an)ion, damit es zu keiner Anlagerung der Gegenionen kommt. Aus ähnlichem Grund eignen sich auch nur wenige Lösungsmittel für die kationische Polymerisation (Benzol, Nitrobenzol und Dichlormethan). Es existieren drei gebräuchliche Initiatorgruppen. Die erste Verbindungsklasse sind **Carbeniumsalze**, die zu einem geringen Teil in Carbeniumionen und Gegenionen dissoziieren. Als Beispiel sei Tritylchlorid genannt (Abb. 4.2.1).

**Abb. 4.2.1** Selbstdissoziation von Tritylchlorid



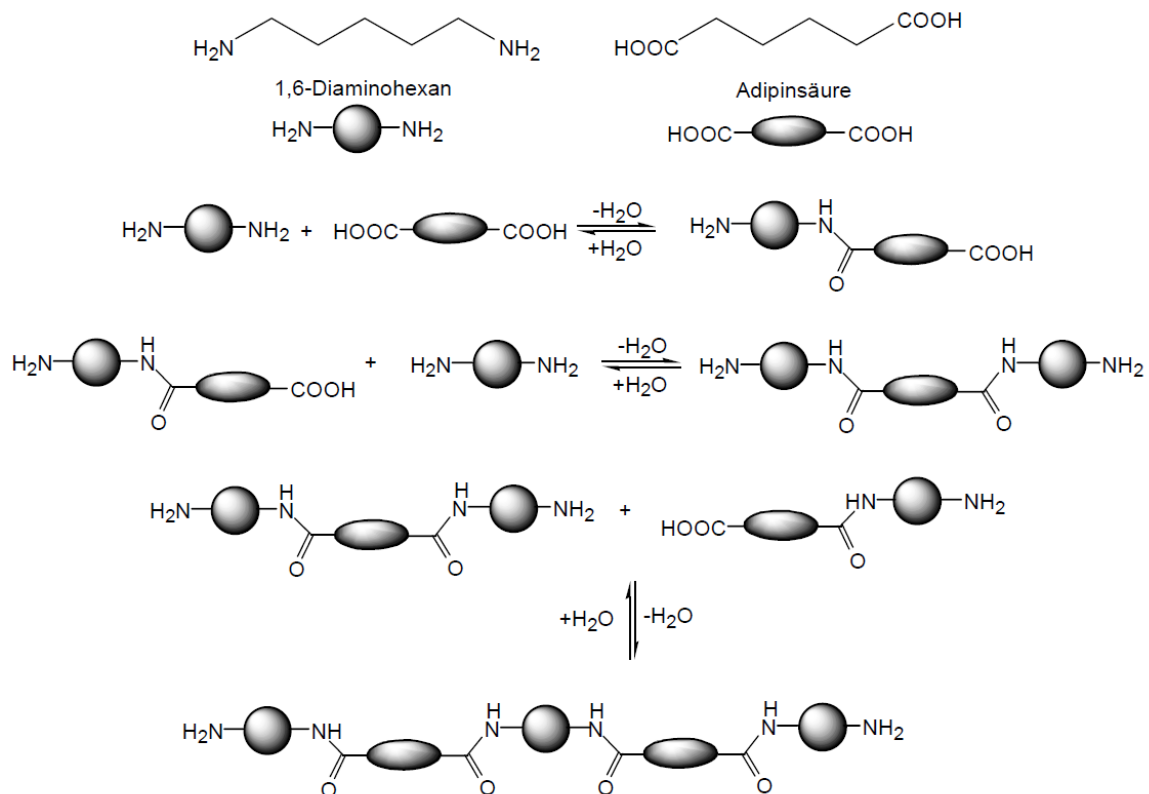
**Brønsted Säuren**, wie Perchlorsäure oder Trifluoressigsäure, stellen die zweite Initiatorgruppe dar. Auch hier ist es wichtig, dass Monomer- und Makrokationen sich nicht mit dem Gegenion verbinden können.

Schlussendlich, können auch **Lewis-Säuren**, wie  $AlCl_3$ ,  $BF_3$  oder  $I_2$ , die Reaktion einleiten.

## 5 Polykondensation

Bei Kettenpolymerisation erfolgt das Wachstum stets nur durch eine Reaktion der Polymerketten mit den Monomeren. Kettenpolymerisationen sind auch stets initiiert. Initiatorreste werden zu Endgruppen. Polykondensation und die später behandelte Polyaddition zeichnen sich dagegen durch eine wahllose Reaktion aller Reaktanten aus. Beide sind zudem katalysiert: der Katalysator geht aus der Reaktion unverändert hervor und wird nicht Teil der Polymermoleküle. Ein Beispiel ist die Kondensation von 1,6-Diaminohexan und Adipinsäure (Abbildung 5.1). Alle Reaktanten, auch das Wasser, stehen miteinander im Gleichgewicht.

**Abb. 5.1** Kondensation von 1,6-Diaminohexan mit Adipinsäure bis zu einem Pentamer



Bifunktionelle Polykondensationen teilt man in AB- (oder Selbstkondensation) und AA/BB Reaktionen (Cokondensationen) ein. Die in Abb. 5.1 gezeigte Kondensation ist ein typisches Beispiel für eine AA/BB-Reaktion. Die Polykondensationsreaktion von 4-Hydroxybenzoesäure wäre ein typisches Beispiel einer Selbstkondensation. Höher als bifunktionelle Monomere führen zu Verzweigungen im Polymer und in weiterer Folge zu vernetzten Polymeren. Das wesentliche Merkmal zur Unterscheidung von Polykondensation und Polyaddition ist das Auftreten von Abgangsmolekülen in der Polykondensationsreaktion. Der Unterschied ist wichtig, da solche Abgangsmoleküle eine wesentlich andere Reaktionsführung verlangen und die im Polymer verbleibenden Abgangsmoleküle dessen Eigenschaften verändern können. Polykondensationen können je nach Stabilität der Monomere in der Schmelze, in Lösung, in Dispersion, an Phasengrenzflächen, in Kristallen oder in der Gasphase ausgeführt werden. Je nach Reaktionsbedingungen werden völlig verschiedene Beziehungen zwischen Umsatz und Polykondensationsgrad bzw. Molmassenverteilung erhalten.

Nur die wenigsten Polykondensationen erfolgen spontan; die meisten erfordern den Zusatz von Katalysatoren. Die Chemie der Verknüpfungsreaktionen unterscheidet sich meist nicht von der niedermolekularen Analoga. Nur wenige Reaktionen der niedermolekularen Chemie eignen sich jedoch zum Aufbau von Polykondensaten, da Nebenreaktionen das für hohe Polykondensationsgrade erforderliche Reaktionsausmaß verhindern. Es muss ein Umsatz von  $> 99,5\%$  erreicht werden um hohe Molmassen zu gewährleisten. Jedenfalls sind zu erreichende Molekulargewichte in der Polykondensation deutlich niedriger (10000-50000 g/mol) als in der Polymerisation ( $> 500000$  g/mol).

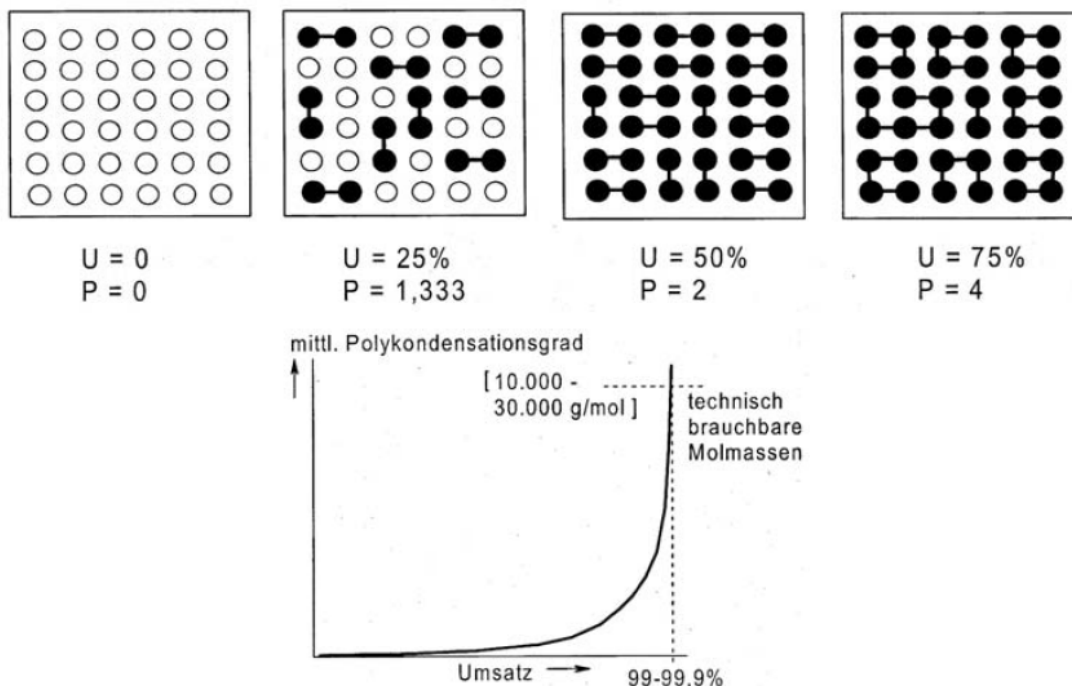
### 5.1 Kinetik von Polykondensationsreaktionen

Die oben umrissenen Sachverhalte werden durch Carothers-Gleichung beschrieben, sie gilt für stöchiometrische Polykondensationen:

$$\text{Carothers-Gleichung für ein stöchiometrisches Molverhältnis} \quad \frac{N_0}{N_t} = \frac{1}{1-p} = \bar{P}$$

$N_0$  = Anzahl der Monomere bei  $t = 0$ ;  $N_t$  = Anzahl der Monomere zur Zeit  $t$ ;  $p$  = Umsatz;  $\bar{P}$  = Polykondensationsgrad

**Abb. 5.1.1** Zusammenhang zwischen Umsatz und Polykondensationsgrad



Konsequenzen daraus sind, dass der gewünschte Polykondensationsgrad nur über den Umsatz und nur sehr schwierig eingestellt werden kann. Sehr kleine Variationen im Umsatz führen schon zu großen Abweichungen beim Polykondensationsgrad. Die Endgruppen der Polymere können zudem beim Verarbeiten (Spritzgießen, Extrudieren, etc.) weiterkondensieren, wobei die Schmelzviskosität stark ansteigt und die Verarbeitung nur schwierig zu kontrollieren ist. Daher setzt man am Ende der Reaktion einen monofunktionellen Regulator, Kettenabbrucher bzw. Stabilisator zu. Wie sehr die Stöchiometrie für einen hohen Polykondensationsgrad wichtig ist, ersieht man aus folgender Tabelle.

Carothers- Gleichung für ein nicht stöchiometrisches Molverhältnis  $\frac{N_0}{N_t} = \frac{(1+r)}{(1+r-2rp)} = \bar{P}$

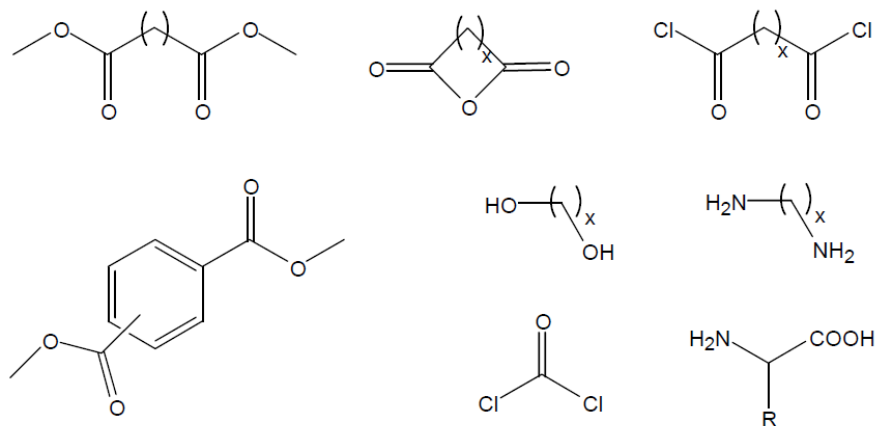
$$r = \frac{\text{Anzahl der Moleküle Typ1}}{\text{Anzahl der Moleküle Typ2 (Überschuß)}}$$

Überschuß	r-Wert	Umsatz p	Polykondensationsgrad
0 %	1.00000	0.9999	10000
1 %	0.99010	0.9999	197
1 %	0.99010	0.99	67
1 %	0.99010	0.90	10
5 %	0.95238	0.9999	41
5 %	0.95238	0.99	29
5 %	0.95238	0.90	8
10 %	0.90909	0.9999	21
10 %	0.90909	0.99	18
10 %	0.90909	0.90	7

## 5.2 Monomere und Katalysatoren für die Polykondensation

Wichtige technische Polykondensate sind z.B. Polyester, Polycarbonate, Polyamide, Polyimide, Polysulfide oder Polyether; in folgender Abbildung sind einige allgemeine Monomerklassen dargestellt.

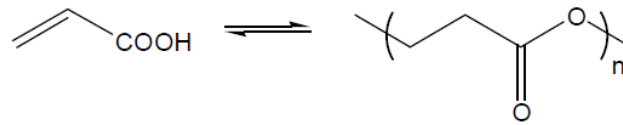
**Abb. 5.2.1** Einige Monomere für Polykondensationsreaktionen ( $x = 0, 1, 2 - n$  je nach Monomer)



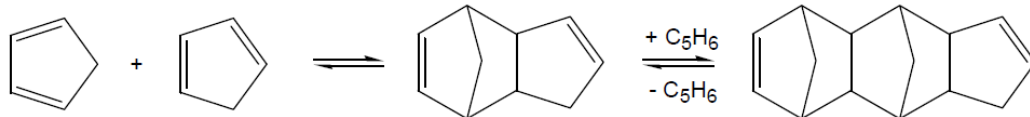
Zur Anwendung kommende Katalysatoren für die Polyesterherstellung sind: Säuren (z.B. p-Toluol-sulfonsäure), Metalloxide, Acetate, Benzoate oder Alkoholate.

## 6 Polyadditionen

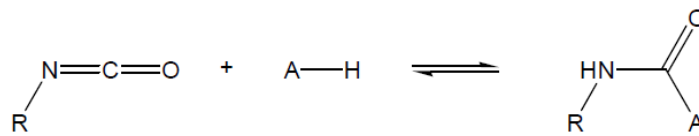
Bei Polyadditionen lagern sich funktionelle Gruppen an Doppelbindungen oder an Ringe an. Zu den AB-Polyadditionen gehört die z.B. Selbstaddition der Acrylsäure (Abb. 6.1). Allerdings zerfällt beim Erhitzen die entstandene Poly( $\beta$ -propionsäure) wieder in Acrylsäure.

**Abb. 6.1** Selbstaddition von Acrylsäure

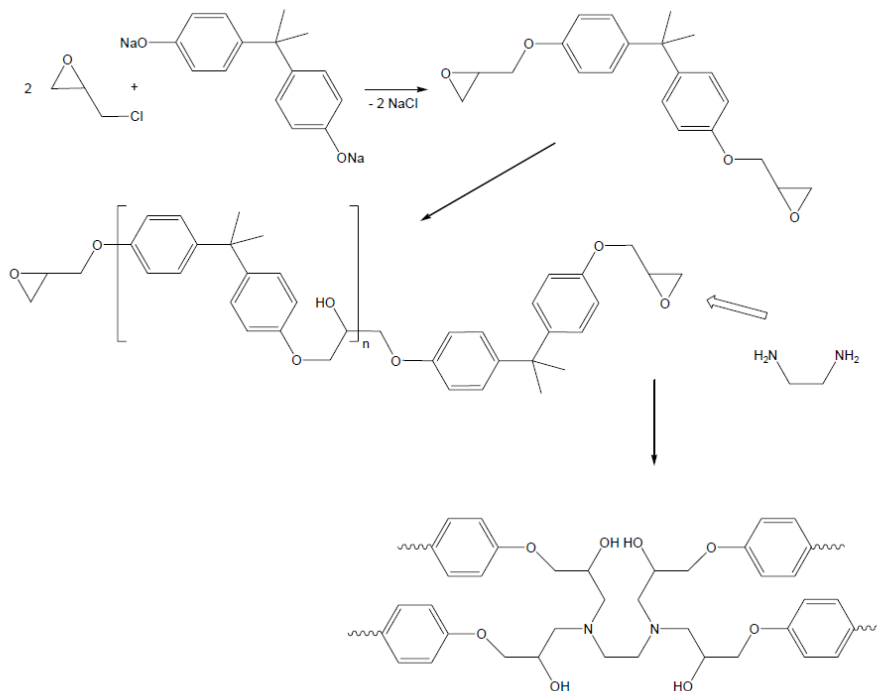
Zu den AB-Polyadditionen an Doppelbindungen gehören auch die reversiblen Diels-Alder Polyadditionen.

**Abb. 6.2** Diels-Alder Reaktionen von Cyclopentadien

Weitere Beispiele sind die Polyadditionsreaktionen von Isocyanaten mit Wasser, Alkoholen, Phenolen, Thiolen, Carbonsäuren u. ä. Wichtige technische Produkte stellen Polyurethane und Epoxidharze dar.

**Abb. 6.3** Addition an der Isocyanatgruppe

Setzt man bifunktionale Isocyanate mit bifunktionalen Alkoholen um so entstehen lineare Polyurethane. Epoxidharze, wiederum, werden aus Epichlorhydrin und Bisphenolaten (wie in Abb. 6.4 gezeigt) erhalten und anschließend mit bifunktionalen Aminen vernetzt.

**Abb. 6.4** Vernetztes Epoxidharz aus Epichlorhydrin und Bisphenolat A

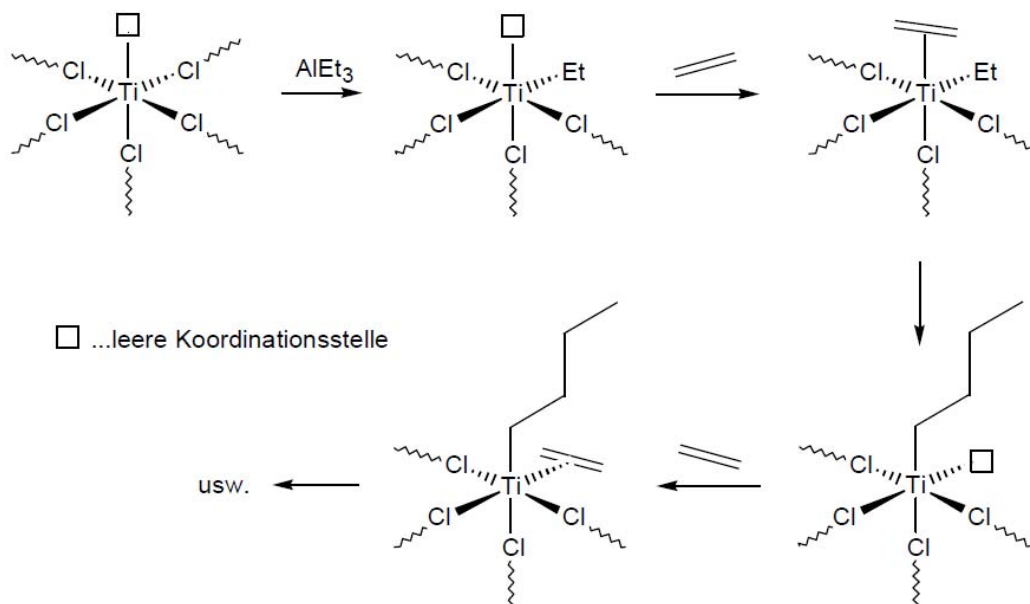
## 7 Ziegler-Natta-Polymerisation

Die durch Alkylaluminium-Verbindungen aktivierte, metallhalogenidkatalysierte Polymerisation von Alkenen wird als Ziegler-Natta-Katalyse bezeichnet und ist einer der wichtigsten Prozesse der chemischen Industrie.

### 7.1 Heterogene Ziegler-Natta-Polymerisation

Die verwendeten  $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ -Mischungen setzen sich zu polymeren  $\text{TiCl}_3$  um. Dieser Feststoff weist eine Schichtstruktur mit oktaedrisch koordiniertem Ti auf und liegt feinverteilt vor – der Katalysator ist heterogen. Katalytisch aktiv sind Kristalldefekte, an denen koordinativ ungesättigte Metallzentren auftreten. Der in Abbildung 7.1.1 dargestellte Mechanismus der Polymerisation ist heute allgemein akzeptiert. Als aktive Spezies fungiert ein Alkylkomplex mit einer freien Koordinationsstelle in *cis*-Stellung zu einem Alkylliganden.

**Abb. 7.1.1** Mechanismus der heterogenen Ziegler-Natta-Katalyse



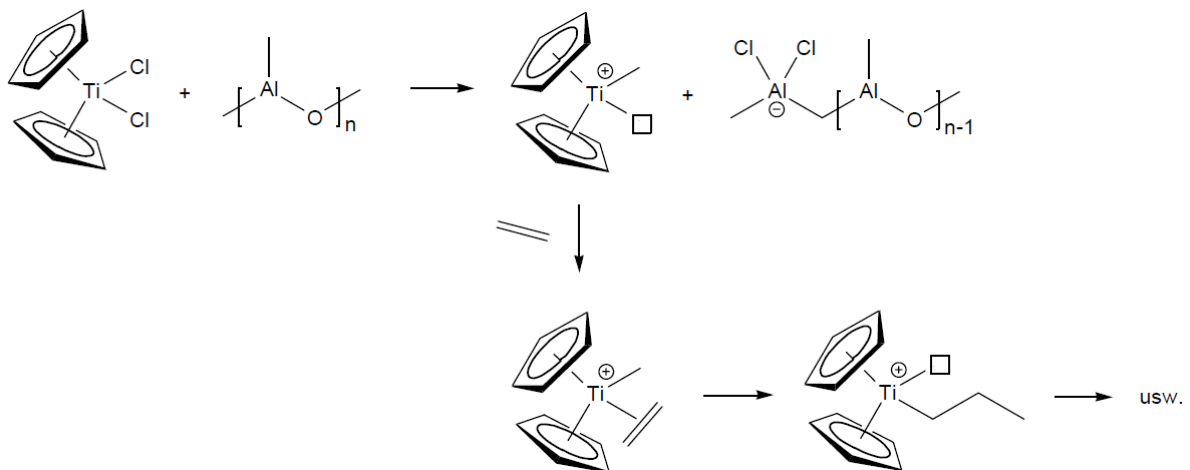
Dieser Prozess wird für die Polymerisation u.a. von HDPE aus Ethen oder isotaktischen PP aus Propen verwendet. Will man z.B. LDPE aus Ethen herstellen, so verwendet man Metallocen-Katalysatoren.

### 7.2 Homogene Ziegler-Natta-Polymerisation

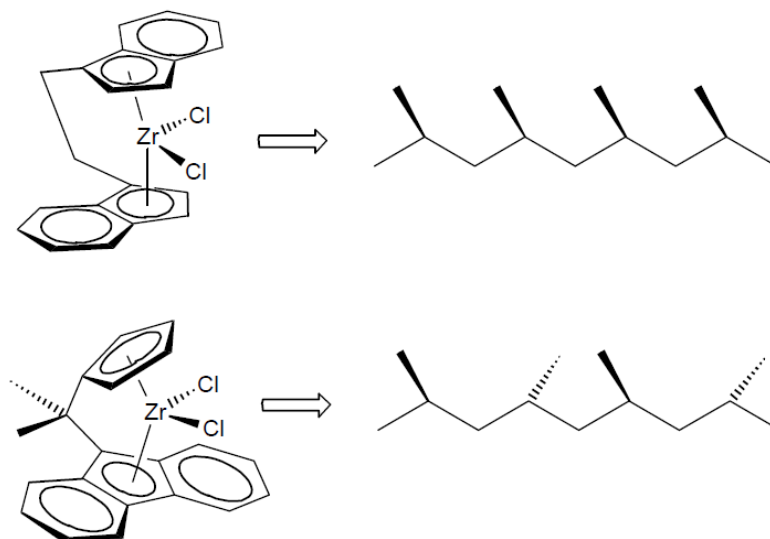
Aus Dihalogen-Metallocenen  $[\text{Cp}_2\text{MCl}_2]$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \dots$ ) erhält man in Gegenwart von Alkylaluminium-Verbindungen äußerst aktive homogene Ziegler-Natta-Katalysatoren. Am effektivsten wird der Prozess durch Methylaluminoxan (MAO, formal  $[\text{MeAlO}]_n$ , ein Polymer mit durchschnittlich einer Methylgruppe je Aluminiumatom) aktiviert. Die Aluminium-Verbindung hat mehrere Funktionen:

- sie alkyliert das Übergangsmetall;
- sie wirkt als Lewis-Säure und erzeugt leere Koordinationsstellen durch Abspaltung eines Halogenid- oder Alkyl-Anions vom Übergangsmetall;
- sie wirkt als Reinigungsmittel, indem sie Verunreinigungen des Monomers und des Reaktionsgemisches „aufnimmt“.

Als aktive Spezies wurden 14 VE-Alkylkomplexe  $[\text{Cp}_2\text{M-R}]^+$  identifiziert.

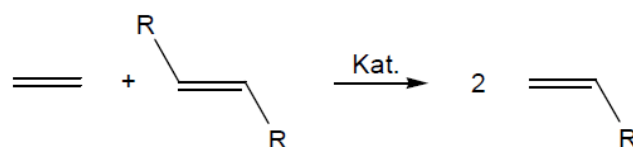
**Abb. 7.2.1** Homogene Ziegler-Natta-Katalyse

Der große Vorteil der Metallocen-Katalysatoren ist die Möglichkeit durch gezielte Veränderung der Cyclopentadienyl-Liganden die Stereochemie des Polymers zu beeinflussen. So kann z.B. mit den in Abbildung 7.2.2 dargestellten (Pre-)Katalysatoren isotaktisches respektive syndiotaktisches Polypropen hergestellt werden.

**Abb. 7.2.2** Homogene stereoselektive Ziegler-Natta-Katalyse

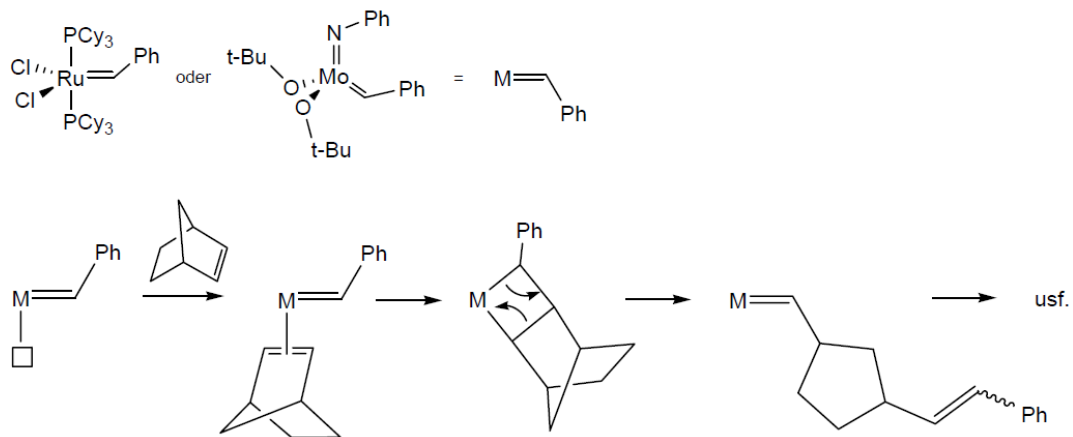
## 8 Metathesepolymerisation

Die Entwicklung der Chemie der Alkydenkomplexe (Carbenkomplexe) trug entscheidend zur Aufklärung der recht ungewöhnlichen Reaktion - der Olefinmetathese bei.

**Abb. 8.1** Prinzip der Olefinmetathese

Gebräuchliche (heterogene) Katalysatoren enthalten  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{WCl}_6/\text{SnMe}_4$  oder Rutheniumoxide als aktive Komponenten. Heute werden aber vorzüglich homogene Carbenkomplexe des Molybdens und des Rutheniums zur Polymerisation von vorwiegend Spezialkunststoffen eingesetzt. Grundlage der Olefinmetathese ist das Bestreben der Alkylidenkomplexe, mit ungesättigten Substraten Metallacyclen zu bilden. Dieser Prozess ist reversibel und führt zur Bildung eines neuen Olefins sowie einer neuen Alkylidenverbindung. Werden cyclische Olefine eingesetzt, kommt es zur Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation (ROMP). Verwendet man bifunktionelle Alkene kann acyclische Dien-Metathese (ADMET) betrieben werden.

**Abb. 8.2** Mechanismus der ROMP



## 9 Literatur

Weiterführende Informationen sind auf unserer Webseite (<http://ictm.tugraz.at>) zu finden.

Empfehlenswerte Bücher:

Hans Georg Elias; „**Polymere – Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen**“ UTB für Wissenschaft, Hüthig & Wepf, ISBN 3-8252-8107-8

Manfred Bochmann; „**Metallorganische Chemie der Übergangsmetalle**“ VCH, ISBN3-527-29401-5



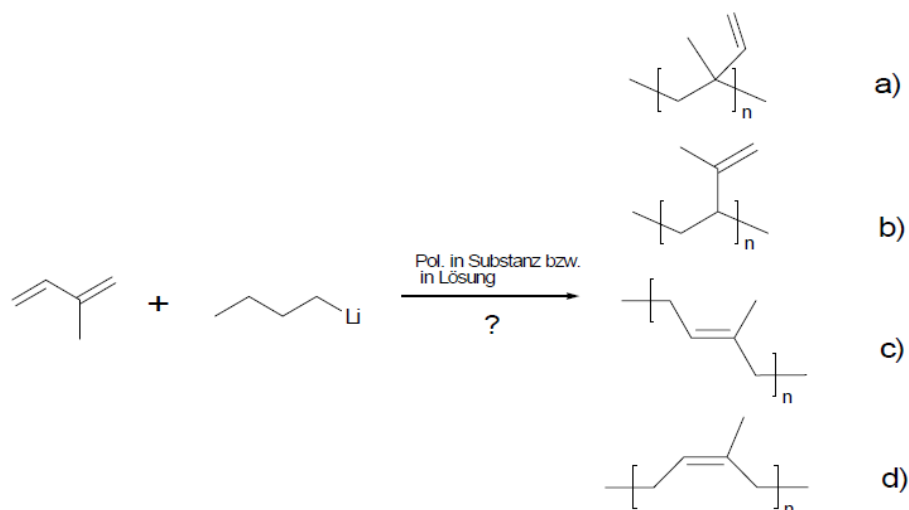
# Arbeitsvorschrift Polymersynthese

C. Slugovc

Letzte Änderung: 14.02.2011

## Stereospezifische Polymerisation von Isopren mit *n*-Butyllithium

### Reaktion:



### Durchführung:

Grundsätzlich werden alle Prozeduren unter Schutzgas (N<sub>2</sub>) durchgeführt!

1. Einschalten der Destillationsanlage für das Lösungsmittel (LM) der Lösungs-Polymerisation (optional THF, Diethylether oder *n*-Hexan).
2. Apparatur für die Substanz-Polymerisation aufbauen und 3x evakuieren/mit N<sub>2</sub> belüften: Dreihalskolben (100 mL) mit CaCl<sub>2</sub> - N<sub>2</sub>-Einleithahn - Septum - absteigender Kühler - Dreihalskolben zum Auffangen des Isoprens (diesen mit N<sub>2</sub>-Ausleitungshahn und Septum versehen); weiters: Magnetrührer, Ölbad, Eisbad zum Kühlen **während der Destillation**.
3. Apparatur für die Lösungs-Polymerisation aufbauen und 3x evakuieren/mit N<sub>2</sub> belüften: Dreihalskolben (100 mL) - Septum - Rückflusskühler - N<sub>2</sub>-Einleithahn und am Kühler N<sub>2</sub>-Ausleitung; weiters: Magnetrührer.
4. Isopren (15 mL) in den Dreihalskolben für die Substanzpolymerisation destillieren: in den Dreihalskolben 15 mL Isopren vorlegen; Destillation bei 70°C durchführen; (bp(Isopren)=34°C); mittels Eisbad destilliertes Isopren kühlen.

### Polymerisation in Lösung:

5. frisch destilliertes LM (ca. 20 mL) in den Dreihalskolben vorlegen (unter Schutzgas)
6. 7.5 mL (5.1 g; 0.075 mol) destilliertes Isopren in den Dreihalskolben der Lösungspolymerisation geben
7. *n*-BuLi (0.075 mmol einer 2.5 M *n*-BuLi Lösung in Hexan) unter Rühren zugeben (Spritze vorher mit N<sub>2</sub> spülen!)

8. kommt die Polymerisation nicht in Gang, weiteres *n*-BuLi zugeben bis die gelbe Farbe der Reaktionslösung bestehen bleibt
9. nach 2 h wird BHT (ca. 3 mg) zugegeben
10. das Reaktionsgemisch wird eingeeengt mittels zuvor verwendeter Destillationsbrücke.
11. die gelbe viskose Lösung wird in Ethanol (50 mL) unter Rühren eingetrofft.

#### Polymerisation in Substanz:

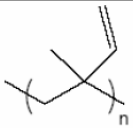
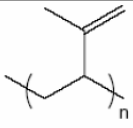
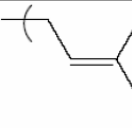
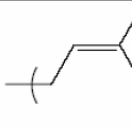
12. zum frisch destillierten Isopren (7.5 mL; 5.1 g; 0.075 mol) *n*-BuLi (0.06 mmol einer 2.5 M *n*-BuLi Lösung in Hexan) zugeben (Spritze vorher mit N<sub>2</sub> spülen!) **Bubblers-Ausleitung tauschen, nach 1 min N<sub>2</sub> abdrehen.**
13. rühren und mit der Heatgun leicht erwärmen, bis sich Rückfluss einstellt.
14. sobald das Isopren siedet, nicht mehr heizen
15. kommt die Polymerisation nicht in Gang, weiteres *n*-BuLi zugeben
16. nach 1 h wird die Reaktion abgebrochen (Kontrolle über Rückfluss).
17. Reaktionsmischung wird in Toluol (2 mL) aufgenommen, in Ethanol (60 mL) durch Zutropfen ausgefällt und am Vakuum getrocknet

**Analyse:** NMR- und IR-Analyse von den jeweils erhaltenen Produkten

#### Auswertung:

##### IR Spektrum:

Anhand folgender Tabelle soll die Verknüpfungsart der erhaltenen Produkte bestimmt werden:

Polyisoprenart				
	1,2-Polyisopren	3,4-Polyisopren	<i>trans</i> -1,4-Polyisopren	<i>cis</i> -1,4-Polyisopren
Wellenzahl (cm <sup>-1</sup> )	909	888	1325, 1148	1315, 1127

##### NMR-Spektrum:

Anhand des gemessenen NMR-Spektrums in CDCl<sub>3</sub> soll das Verhältnis der erhaltenen Produkte bestimmt werden.

##### Substanzdaten:

###### Isopren

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>; MG 68.12 g/mol; d = 0.681 g/mL; unbeständige, leicht oxidierbare Flüssigkeit; mp: -120°C, bp: 34°C; unlöslich in Wasser, löslich in Ether und Alkohol

###### *n*-Butyllithium

C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li; MG 64.06 g/mol; d = 0.693 g/mL (2.5 M in Hexan); farblose Flüssigkeit; wird üblicherweise in 15 – 20%igen Lösungen in Alkanen bzw. Cycloalkanen gehandelt

###### Ethanol

C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, MG 46,07 g/mol; klare, farblose, brennend schmeckende, leicht entzündliche, hygroskopische Flüssigkeit; mp: -114,5°C, bp: 78,32°C, Dichte 0,794 (15°C); mit Wasser, Ether, Chloroform, Benzin und Benzol in jedem Verhältnis mischbar

##### Anmerkung:

**BuLi Nadel nach Gebrauch nach der Reihe mit Isopropanol, Wasser und Aceton waschen!!!**