

6. Ionische Polymerisation

Lebende, anionische Polymerisation und kationische Polymerisation am Beispiel Styrol.

6.1. Aufgaben

- 6.1.1. An dem System Styrol und *n*-Butyllithium in Toluol sollen der lebende Charakter und die Molmassenverteilung einer typischen anionischen Polymerisation überprüft werden.
- 6.1.2. In einem Handversuch soll Styrol mit Zinntetrachlorid in Substanz kationisch polymerisiert werden.

6.2. Literatur

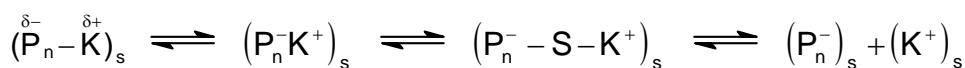
- (1) H. G. Elias, Makromoleküle
- (2) B. Vollmert, Grundriß der Makromolekularen Chemie
- (3) M. Szwarc, Carbanions, Living Polymers and Electron-Transfer Processes
- (4) J. Ulbricht, Grundlagen der Synthese von Polymeren

6.3. Theoretische Grundlagen

Die ionische Polymerisation ist eine Kettenreaktion. Der Wachstumsschritt besteht in der Regel in der Anlagerung eines Monomeren M an ein Makroion $(P_n)^+$ oder $(P_n)^-$:



Je nach Ladung des Makroions unterscheidet man zwischen kationischer und anionischer Polymerisation. Im Allgemeinen liegen die wachsenden Enden jedoch nicht als freie Ionen vor, sondern befinden sich im Gleichgewicht mit verschiedenen Spezies, wobei die Lage des Gleichgewichtes von Lösungsmittel, Gegenion, Temperatur und Druck beeinflusst wird. Für die anionische Polymerisation von Styrol kann man z. B. folgende Spezies formulieren, die durch spektroskopische und kinetische Untersuchungen sowie durch Leitfähigkeitsmessungen nachgewiesen wurden:



Ionenpaar mit
kovalentem
Bindungsanteil

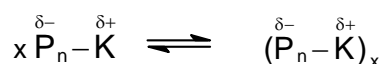
Kontakt-
ionenpaar

solvensgetrenntes
Ionenpaar

freie Ionen

(mit K=Kation, S=Solvens; s soll eine solvatisierte Spezies kennzeichnen)

Die einzelnen Formen können noch im Gleichgewicht mit Assoziaten stehen:



Die Reaktivität gegenüber dem Monomeren und damit die Wachstumsgeschwindigkeit sinkt mit abnehmender Ionisation der Anion-Kation-Bindung. Assoziante von schwach polarisierten Ionenpaaren sind meist nicht polymerisationsaktiv; freie Ionen addieren um Zehnerpotenzen schneller Monomeres als Kontaktionenpaare. "Kovalente" Ionenpaare und ihre Assoziante liegen in der Regel in unpolaren Lösungsmitteln vor. Man spricht in diesen Fällen auch von pseudoionischen Polymerisationen oder Polyinsertionen, vor allem, wenn man eine Beteiligung von Assoziaten am Wachstumsschritt vermutet. Polare Solventien ermöglichen die Ionisation und Dissoziation der Ionenpaare, wobei der Anteil freier Ionen meist gering ist.

Die ionische Natur der wachsenden Enden bedingt eine Besonderheit der ionischen Polymerisation: Die aktiven Spezies stoßen sich auf Grund ihrer gleichsinnigen Ladungen elektrostatisch ab und können keine Reaktionen miteinander eingehen. Es ist deshalb in einigen Fällen, besonders bei der anionischen Polymerisation, möglich, die Wachstumsreaktion beliebig lange aufrecht zu erhalten oder nach vollständigem Umsatz durch erneute Monomerzugabe wieder in Gang zu bringen. Der Polymerisationsgrad nimmt dabei linear mit dem Umsatz zu. Man spricht in diesem Fall von einer lebenden Polymerisation. Erst nach Abtöten der lebenden Enden, z. B. durch Zusatz einer Brönsted-Säure, wird die Reaktion gestoppt bzw. kann nicht mehr in Gang gebracht werden. Voraussetzung für solches Verhalten ist die Abwesenheit von kettenabbrechenden Verunreinigungen und Nebenreaktionen während der Polymerisation.

Da die ionische Polymerisation über Makroionen als wachsende Zentren verläuft, lassen sich vorwiegend solche Monomere ionisch polymerisieren, die die Ladung durch Elektronendelokalisierung (I- und M-Effekte) stabilisieren können. Wichtige Beispiele finden sich in Tabelle 1.⁽²⁾

Tabelle 1: Beispiele für ionisch polymerisierbare Monomere

anionisch	anionisch & kationisch	kationisch
Isopren	Styrol	Isobutylene
Butadien	α -Methylstyrol	3-Methylbuten-1
Methylenmalonester	Formaldehyd bzw.	4-Methylpenten-1
α -Cyanacrylester	Trioxan	Tetrahydrofuran
α -Cyansorbinsäureester	Ethylenoxid	3,3-Dichlormethyloxetan
Nitroethylen	Epoxidverbindungen	
Methacrylsäureester	Ethylensulfid	

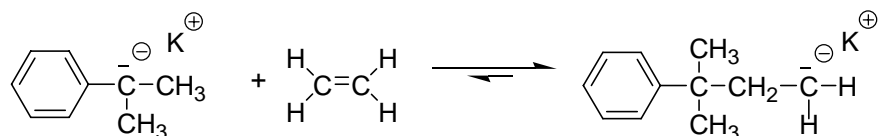
6.3.1. Anionische Polymerisation

Anionische Polymerisationen werden in aprotischen Lösungsmitteln durchgeführt. Als polare Solventien sind vor allem Tetrahydrofuran und Dimethoxyethan gebräuchlich, als unpolare Medien Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Benzol und Heptan. Die Reaktionen in polaren Lösungsmitteln verlaufen sehr schnell (Halbwertszeiten im Bereich von Sekunden) und werden bei tiefen Temperaturen (bis -100°C) ausgeführt. Kohlenwasserstoffe erfordern höhere Temperaturen (bis 60°C), um akzeptable Reaktionszeiten zu erreichen (Halbwertszeiten im Minutenbereich).

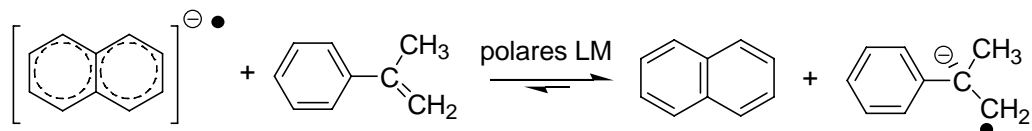
Initiierung

Als Initiatoren für die anionische Polymerisation sind im Allgemeinen Basen und Lewis-Basen geeignet. Diese müssen umso "stärker" sein, je weniger das elektrophile Zentrum (bei Vinylmonomeren z. B. die Doppelbindung) aktiviert ist bzw. die negative Ladung stabilisiert werden kann. So lässt sich die anionische Polymerisation von Vinylidencyanid mit Wasser initiieren (Wundschnellverschluss).

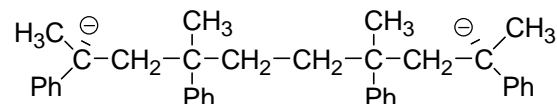
Gebräuchliche Initiatoren sind Alkalimetalle, Alkalimetallnaphthalide und Alkylverbindungen der Alkalimetalle (Cumylkalium, Benzylnatrium, Butyllithium). Während letztere die Kette durch direkte Addition an das Monomere starten:



ist die Initiierung mit ersteren komplexer. Hier erfolgt zuerst eine Elektronenübertragung auf die Doppelbindung:



Das entstehende Radikalanion kann nun mit einem anderen Radikalanion dimerisieren oder ein weiteres Monomeres radikalisch oder anionisch addieren. Mit α -Methylstyrol erfolgen ein ionischer Wachstums- und ein Kombinationsschritt, so dass man das tetramere Dianion erhält:



Dieses kann als bifunktionaler Initiator auf beiden Seiten Monomere addieren.

Ein wichtiges Merkmal der ionischen Polymerisation ist dabei, dass die Initiierung eine mit dem Wachstumsschritt vergleichbare Reaktion mit niedriger Aktivierungsenergie darstellt und deshalb ähnlich schnell abläuft. Als Konsequenz ergibt sich, dass es möglich ist, durch Wahl eines geeigneten Initiatorsystems alle Ketten momentan und gleichzeitig zu starten.

Wachstum

Die Kinetik der anionischen Polymerisation ist im Allgemeinen wegen der starken Beeinflussung durch Lösungsmittel und Gegenionen und der Dissoziationsgleichgewichte der Ionenpaare relativ komplex. Sie ist aber auch dadurch ausgezeichnet, dass es Systeme gibt, die ideales oder nahezu ideales Verhalten zeigen, d. h.,

1. Alle Ketten beginnen gleichzeitig zu wachsen (schneller Start)
2. Das Wachstum erfolgt nur über eine Spezies (oder es erfolgt ein schneller Wechsel verschiedener Spezies)
3. Es erfolgen kein Abbruch (lebendes System) und keine Übertragung.

Solche Reaktionen nennt man auch stöchiometrische Polymerisationen, weil sich der Polymerisationsgrad \overline{DP} direkt aus dem Verhältnis der Konzentration des umgesetzten Monomeren ($[M]_0 - [M]_t$) zu der Konzentration der aktiven Zentren $[P] = [I]$; ergibt:

$$\overline{DP} = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[I]}$$

mit $[M]_0$ =Monomerkonzentration zur Zeit $t = 0$, $[M]_t$ =Monomerkonzentration zur Zeit t , $[I]$ =Initiatorkonzentration

Für polyfunktionelle Initiatoren der Funktionalität k muss die Gleichung um den Faktor k erweitert werden:

$$\overline{DP} = k \frac{[M]_0 - [M]_t}{[I]}$$

Die aus dieser Kinetik resultierende Molmassenverteilung (Poisson-Verteilung) ist sehr eng. Die Uneinheitlichkeit U ist für hohe Polymerisationsgrade gegeben durch:

$$U = \frac{1}{\overline{DP}} \quad \text{mit} \quad U = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} - 1$$

(\overline{M}_w = Gewichtsmittel, \overline{M}_n = Zahlenmittel der Molmassenverteilung)

Die einzelnen Moleküle sind also praktisch gleich groß; das Polymere verhält sich wie eine molekulareinheitliche, monodisperse Substanz.

Abbruch

Da die aktiven Spezies in der Regel stark basischen Charakter besitzen, lassen sie sich schon mit relativ schwachen Säuren abbrechen. Gebräuchlich sind Methanol, Wasser und Essigsäure.

Benutzt man bi- oder polyfunktionelle Abbruchreagenzien (Phosgen, bis-Chlormethylbenzol, Essigsäureethylester), kann man die Polymeren koppeln. Die einzelnen Ketten lassen sich auch gezielt funktionalisieren, indem man die carbanionischen Enden z. B. mit CO₂ umsetzt (→ polymere Carbonsäure). Die hohe Reaktivität der aktiven Enden auch gegenüber Sauerstoff erfordert besondere experimentelle Techniken zum Ausschluß elektrophiler Reagenzien. Eine geeignete Methode dafür ist die Polymerisation in Vollglasapparaturen. Es werden dabei extreme Anforderungen an die Reinheit von Monomeren und Lösungsmitteln gestellt.

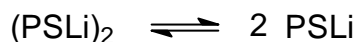
Die Polymerisation von Styrol mit sek. Butyllithium in Toluol

Wie schon erwähnt, verlaufen anionische Polymerisationen in polaren Lösungsmitteln sehr schnell. Um einen momentanen Start aller Ketten zu erreichen, müssen deshalb Initiator und Monomeres in Bruchteilen von Sekunden durchmischt werden, da sonst die Verteilung nicht nur die Wachstumskinetik widerspiegelt, sondern durch Mischeffekte verbreitert wird. Experimentell einfacher durchzuführen sind Polymerisationen in unpolaren Lösungsmitteln, da sie wesentlich langsamer verlaufen. Da das Wachstum hier aber nicht über freie Ionen bzw. Ionenpaare verläuft, sollen die Verhältnisse in dem verwendeten System kurz erläutert werden.

Lithiumalkyle sind in unpolaren Lösungsmitteln stark assoziiert. Man nimmt aber an, dass nur die monomere Verbindung als Initiator wirksam ist. Für sek. Butyllithium geht deshalb das folgende Dissoziationsgleichgewicht in die Startkinetik ein:



Der Startschritt ist in aromatischen Lösungsmitteln mit sek. Butyllithium relativ (zur Wachstumsgeschwindigkeit) schnell, so dass noch enge Verteilungen erhalten werden können. Ähnlich verhält sich auch *n*-Butyllithium. Auch die wachsende Spezies (Polystyryllithium) ist assoziiert (zweifach) und muss vor der Monomeraddition dissoziieren:

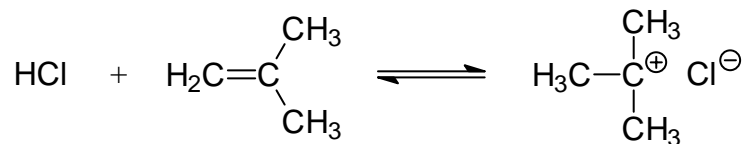


Die Kohlenstoff-Lithiumbindung ist stark polarisiert, so dass der Mechanismus vermutlich keine Insertion darstellt; das UV-Spektrum des Polystyryllithium in unpolaren Solventien ist dem in polaren, auch mit anderen Kationen, sehr ähnlich.

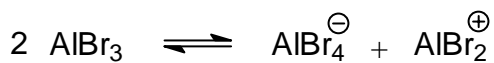
Kationische Polymerisation

Im Verhältnis zur anionischen Polymerisation ist die kationische weit weniger untersucht. Es gibt hier praktisch kein System, das ein ideales Verhalten zeigt. Neben- und Übertragungsreaktionen sind viel häufiger und lassen sich in der Regel nicht umgehen. Als Folge erhält man breite, multimodale Verteilungen; kinetische Schemata lassen sich nur schwer aufstellen. Als Lösungsmittel eignen sich chlorierte Kohlenwasserstoffe (Methylenchlorid, Chloroform, Chlorbenzol), Nitrobenzol und Kohlenwasserstoffe selbst.

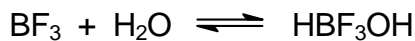
Die Zahl der möglichen Initiatoren ist groß. Sie lassen sich in Brönsted- und Lewis-Säuren einteilen. Bei ersteren (z.B. HCl, H₂SO₄, HClO₄) erfolgt der Start durch Addition eines Protons an ein nucleophiles Zentrum:



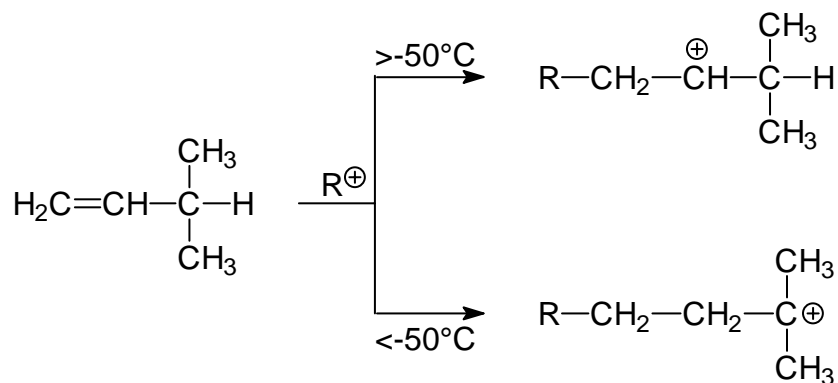
Letztere (z. B. AlBr₃, SnCl₄, BF₃) können prinzipiell auf verschiedene Weise reagieren. Zum Beispiel entsteht aus AlBr₃ in einer Autodissoziation AlBr₂⁺, das direkt die Polymerisation auslösen kann:



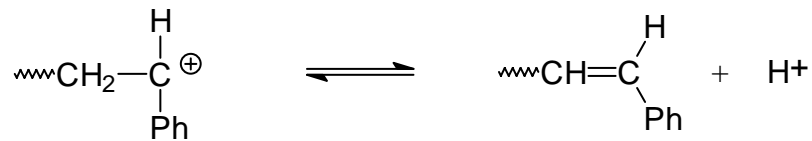
Die meisten Lewissäuren benötigen aber einen sogenannten Cokatalysator (z. B. eine Protonsäure, meist H₂O), der in Spuren praktisch immer vorhanden ist. Aus beiden entsteht eine Brönstedsäure, so dass der eigentliche Initiator wieder H⁺ ist:



Da das Wachstum bei Vinylmonomeren über Carbeniumionen erfolgt, können Umlagerungen auftreten, die entstehenden Polymeren haben dann eine andere Struktur als erwartet:

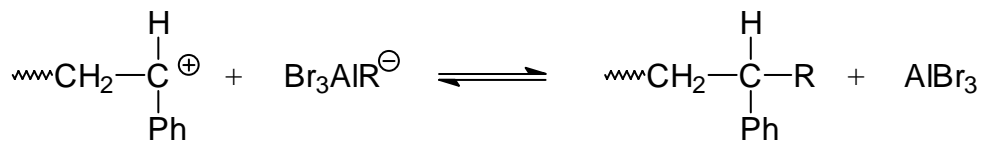


Eine wichtige Nebenreaktion ist die Übertragung von Protonen:



Das entstehende Proton kann eine neue Kette starten. Die kinetische Kettenlänge bleibt dabei erhalten, der Polymerisationsgrad wird jedoch erniedrigt.

Es gibt außerdem eine Vielzahl echter Abbruchreaktionen mit dem Initiator, Monomeren oder Polymeren, z. B.:



6.4. Versuchsbeschreibung

6.4.1. Die anionische Polymerisation von Styrol

Styrol wird unter Schutzgas in einer 2%igen Lösung in Toluol bei 50°C mit *n*-Butyllithium als Initiator polymerisiert. Nach vollständigem Umsatz wird ein Zehntel der Lösung als Probe entnommen und erneut Monomeres (doppelte Menge wie am Anfang) zugesetzt. Wenn auch dieses umgesetzt ist, wird mit Methanol abgebrochen. Die Polymeren werden durch Fällern in Methanol isoliert und getrocknet.

Chemikalien: Toluol abs.

n-Butyllithium (Lösung in *n*-Hexan)

Styrol abs. (frisch destilliert)

Methanol zum Fällern

Durchführung:

Achtung: Bei allen Operationen ist auf peinlichen Ausschluss von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit zu achten! Hähne und Schliffe sparsam fetten! Vor dem Begasen Stopfen mit Federn sichern! Gefäße, Pipetten etc. werden ausgeheizt, evakuiert und mit Schutzgas gespült. Die Zugabe von Monomer und Initiator sowie die Probenentnahme erfolgen im Schutzgasgegenstrom. Bei der Initiatorlösung ist **Vorsicht** geboten! Lithium-organische Verbindungen können sich an der Luft von selbst entzünden! Initiatorspritze sofort mit Toluol und anschließend mit Methanol, evtl. noch mit verdünnter Salzsäure spülen. Reihenfolge beachten! Toluol bereitstellen!

Bestehen Zweifel über irgendwelche Manipulationen, Assistent rufen!

Ein 250-mL-Reaktionsgefäß mit einem glasummantelten Magneten (als Rührfisch) wird mittels einer Ölpumpe über den Schutzgasverteilerrechen 20 min evakuiert und mit dem Heißluftgebläse erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Schutzgas begast und unter Schutzgasgegenstrom 100 mL Toluol (abs.) mit einer Vollpipette eingefüllt.

Das Toluol wird auf 50°C temperiert (heizbarer Magnetrührer, Ölbad, Kontaktthermometer). Mittels Spritze werden unter Schutzgas zuerst 4 mL Styrol und anschließend unter Rühren 0,26 mL der Initiatorlösung (2,5 M) zugegeben (Beobachtung?). Nach 40 min werden 10 mL der Reaktionslösung entnommen und noch einmal 8 mL Styrol zugefügt (Beobachtung?). Die Probe wird in 10-80 mL Methanol gefällt und abgenutscht.

Nach weiteren 60 min wird der Reaktionsansatz mit Methanol abgebrochen (Um einen Abbruch mit Sauerstoff zu vermeiden, wird das Methanol vorher mit Schutzgas gesättigt und unter Schutzgas zugegeben (Wieviel?)). Das Produkt wird durch langsames Eingießen in 600-800 mL Methanol gefällt und abgesaugt. Beide Proben werden im Vakuumexsikkator bei 60 °C getrocknet (Gläser wiegen und beschriften!).

Auswertung:

Mittels GPC werden die Molmassen der beiden Fraktionen und deren Verteilung bestimmt. Berechnen Sie für beide Proben den Polymerisationsgrad (DP). Durch Auswiegen der getrockneten Polymere kann die tatsächliche Ausbeute bestimmt und mit den theoretischen Werten verglichen werden (Genauigkeit der Reagenzienmengen und Auswaage bedenken).

Aus der mittels GPC bestimmten Molmasse der 1. Probe kann durch Vergleich mit der erwarteten Molmasse die tatsächliche Initiatorkonzentration und damit die Initiatorausbeute berechnet werden. Mittels des abgebrochenen Initiatoranteils soll die Konzentration an Verunreinigungen berechnet werden (in mol/L), die zum Initiatorabbruch führte.

Berücksichtigt man die polymerisationsaktive Butyllithiumkonzentration (Probeentnahme beachten!), läßt sich für die 2. Probe eine theoretische Molmasse berechnen. Wieder durch Vergleich mit der experimentell gefundenen Molmasse, kann der Anteil der Polystyryllithiumenden abgeschätzt werden, die nach der Probennahme und Styrolzugabe noch leben. Berechnen Sie die Konzentration an Verunreinigungen im System (in mol/L) und die Ausbeute des polymeren Initiators.

Fassen Sie Ihre Ergebnisse tabellarisch zusammen und diskutieren Sie mögliche Fehler. Vergleichen Sie die Form der beiden GP-Chromatogramme und gehen Sie auf Unterschiede ein.

6.4.2. Kationische Polymerisation von Styrol

Styrol wird in Substanz mit Zinntetrachlorid als Initiator kationisch polymerisiert.

Chemikalien: Zinntetrachlorid
Styrol abs. (frisch destilliert).

Durchführung:

In einem Reagenzglas werden zu etwa 5 mL Styrol ein paar Tropfen Zinntetrachlorid getropft und gut umgeschüttelt (Reagenzglashalter). Bei zu starker Erwärmung wird unter fließendem Wasser gekühlt.

Auswertung:

Diskutieren Sie Unterschiede dieses Experiments im Vergleich mit dem Versuch der anionischen Polymerisation.

6.5. Fragen zur Vorbereitung des Versuches

- 1) Welche Besonderheiten besitzt die ionische Polymerisation?
- 2) Wie viel mL Methanol brauchen Sie im Versuch zum Abbrechen der anionischen Styrolpolymerisation?
- 3) Warum wurde Toluol als Solvens gewählt? (Auswahl: Benzol, Toluol, Heptan, THF)
- 4) Formulieren Sie Start, Wachstum und Abbruch der Polymerisation von Styrol mit *n*-Butyllithium.
- 5) Welche Nebenreaktionen der Styrylionen sind in dem verwendeten System denkbar?
- 6) Warum wird das 2. Mal eine Reaktionszeit von 60 min gewählt? (Welche Größe könnte sich ändern?)
- 7) Wie verläuft die Initiierung der kationischen Polymerisation von Styrol mit Zinntetrachlorid?
- 8) Welche Nebenreaktionen können bei der kationischen Polymerisation ablaufen?
- 9) Was ist bei der Verwendung von Butyllithium zu beachten?
- 10) Wie funktioniert die GPC und welche Arten von Detektoren werden verwendet?