

Polykondensation: Herstellung von Polyamiden und borhaltigen Polysiloxanen

1. Theoretische Grundlagen

Stufenwachstumsreaktionen

Bei Stufenwachstumsreaktionen handelt es sich um Polymerisationen, bei denen das Polymer durch voneinander unabhängige Einzelreaktionen (Stufen) aus polyfunktionellen Monomeren zusammengesetzt wird. Je nach der Anzahl der Funktionalitäten im Monomer können lineare, verzweigte bzw. vernetzte Polymere entstehen. Die einzelnen Reaktionsstufen sind jeweils als Reaktionen zwischen den reaktionsfähigen Gruppen zu verstehen. An der Reaktion sind von Beginn an alle Monomere beteiligt. Die Aktivierungsenergie ist für jeden Reaktionsschritt unabhängig von der Kettenlänge etwa gleich groß. Daher kann das Stufenwachstum theoretisch jeder Zeit durch Unterkühlung gestoppt und durch erneute Aktivierung fortgesetzt werden. Der Polymerisationsgrad (P_n) von Stufenwachstumsreaktionen ist stark umsatzabhängig. Der Zusammenhang zwischen P_n und Umsatz kann über die *Carothers*-Gleichung (1) mathematisch und grafisch erfasst werden. Hohe Polymerisationsgrade und damit Molmassen werden erst bei sehr hohen Umsätzen erreicht (Tabelle 1).

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0} \quad P_n = \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1-p} \quad P_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad (1)$$

p – Fortschrittsgrad der Reaktion

P_n – Polymerisationsgrad

N_0 – Anzahl reaktiver Gruppen zu Beginn der Reaktion

N – Anzahl reaktiver Gruppen zum Zeitpunkt t der Reaktion

r – Molares Verhältnis der Monomere bei Einsatz zweier unterschiedlicher Monomere

Bei der Reaktion von zwei unterschiedlichen bifunktionellen Monomeren wird der erreichbare Polymerisationsgrad zudem zusätzlich durch das molare Verhältnis der Monomere (r) bestimmt.

Die Stufenreaktion erfolgt über „Öffnung von σ -Bindungen“, wobei dieser Schritt durch Katalysatoren aktiviert werden kann (die Reaktionen setzen oft auch ohne Katalysator ein). Stufenreaktionen können in der Schmelze, in der Lösung, an der Phasengrenze und in fester

Phase durchgeführt werden. Die typischen Vertreter der Stufenwachstumsreaktionen sind Polykondensation und Polyaddition.

Polykondensation

Bei einer Polykondensation wird, analog zur Kondensationsreaktion in der organischen Synthese, in jedem Wachstumsschritt ein niedermolekulares Molekül (Wasser, HCl, EtOH, etc.) abgespalten (Abbildung 1). Vor allem Polykondensationen in denen Wasser abgespalten wird, liegen im Gleichgewicht mit der Hydrolyse des Polymers. Das Gleichgewicht muss daher kontinuierlich auf die Seite des Polymers verschoben werden, um hohe Polymerisationsgrade zu erreichen (Tabelle 1).

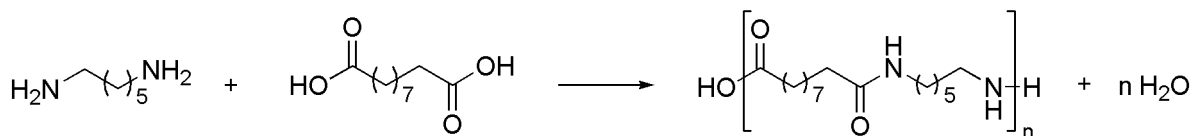


Abbildung 1: Polykondensation von Polyamid 6,10 (PA 6,10).

Tabelle 1: Mittlerer Polymerisationsgrad P_n eines Polyesters in Abhängigkeit vom Umsatz (Verbrauch reaktionsfähiger Gruppen) bei Einsatz von 10 mol Diol und 10 mol Dicarbonsäure (Molmasse der Struktureinheit zu 100 g/mol angenommen).

Umsatz [%]	abgespaltenes H ₂ O [mol]	M_n [g/mol]	P_n
50,0	10,00	200	2
75,0	15,00	400	4*
90,0	18,00	1000	10
95,0	19,00	2000	20
99,0	19,80	10000	100
99,5	19,90	20000	200
99,7	19,94	30000	300
99,95	19,99	200000	2000
99,97	19,994	300000	3000

*erreichbar ohne Entfernung von H₂O

Wie aus der *Carothers*-Gleichung (1) hervorgeht, führt der Überschuss eines der Edukte sehr bald zu einem Stillstand der Reaktion (Tabelle 2). Durch einen gezielten Überschuss einer Komponente oder durch den Zusatz einer monofunktionellen Verbindung (z. B. bei der PA 6-Synthese) kann dies zur Regelung der mittleren Molmasse ausgenutzt werden. In gleicher Weise wirkt eine als Verunreinigung vorhandene monofunktionelle Komponente. Aus diesem Grund ergibt sich die Forderung nach der sog. „Faserreinheit“ der Ausgangsmomere. Da im Falle der technisch geführten Polykondensationen ein ursprünglich vorhandenes äquimolares Monomerverhältnis selbst durch Verdampfen oder Sublimieren einer Komponente verändert werden könnte bzw. das äquimolare Dosieren äußerst schwierig ist, weicht man oft diesen Problemen über den Einsatz nur eines, gesondert hergestellten Monomers aus (z. B.: AH-Salz bei der PA 6,6-Synthese oder Bis-hydroxyethylterephthalat bei der Polyestersynthese).

Tabelle 2: Mittlerer Polymerisationsgrad P_n bei Einsatz unterschiedlicher bifunktioneller Monomere in Abhängigkeit von Umsatz und molarem Ausgangsverhältnis r .

Umsatz [%]	P_n	
	$r = 1$	$r = 0,833$
10	1,1	1,1
90	10,0	5,5
99	100,0	10,0
99,9	1000,0	10,9
99,99	10000,0	11,0

Polyamide

Als Polyamide bezeichnet man Makromoleküle, deren Grundbausteine durch Amidgruppen miteinander verknüpft sind. Im Allgemeinen werden Polyamide nach der Zahl der C-Atome des verwendeten Diamins (zuerst genannt) und der Dicarbonsäure benannt. So bezeichnet man das Polykondensat aus 1,6-Diaminohexan und Adipinsäure als Polyamid 6,6 oder Nylon 6,6. Das Polykondensat aus 1,6-Diaminohexan und Sebacinsäure wird als Polyamid 6,10 oder Nylon 6,10 (Abbildung 1) bezeichnet. Bei Polyamiden, die durch Polykondensation einer Aminocarbonsäure oder durch ringöffnende Polymerisation von Lactamen entstehen, gibt man nur eine Zahl an: Polyamid 6 ist also ein Polyamid aus ω -Aminocapronsäure oder ϵ -Caprolactam (auch als Perlon bezeichnet).

Eigenschaften wie die Löslichkeit in besonderen Lösungsmitteln (Schwefelsäure, Ameisensäure, m-Cresol), die hohen Schmelzpunkte und die schwere Verseifbarkeit der Polyamide sind auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten Makromolekülen zurückzuführen.

Zur Herstellung der Polyamide werden hauptsächlich folgende Methoden herangezogen:

1. Polykondensation von ω -Aminocarbonsäuren
2. Polykondensation von Diaminen mit Dicarbonsäuren
3. Polykondensation von Diaminen mit Dicarbonsäurechloriden
4. Ringöffnende Polymerisation von Lactamen

Prinzipiell kann die Einstellung des Reaktionsgleichgewichtes durch Katalysatoren beschleunigt werden. Polyamide (Methode 1 und 2) werden hauptsächlich durch Polykondensation aus der Schmelze gewonnen. Die Polykondensation von Diaminen mit Carbonsäurechloriden (Methode 3) wird dagegen in Lösung bei tiefer Temperatur oder als Grenzflächenkondensation durchgeführt.

Die Polykondensation von Diaminen und Dicarbonsäuren kann durch einfaches Zusammenschmelzen der hochgereinigten Komponenten unter Stickstoff bei 180 - 300°C ausgeführt werden. Mit dem abdestillierten Wasser können beträchtliche Mengen Diamin mit übergehen, wodurch die Äquivalenz der Reaktionspartner gestört wird. Deshalb setzt man von vornherein einen Überschuss an Diamin zu, den man von Fall zu Fall experimentell ermittelt. Eine elegante Variante dieses Verfahrens ist die Polykondensation des Salzes aus einem Diamin und einer Dicarbonsäure (AH-Salz).

Bei der Herstellung von Polyamiden lassen sich die Reaktionstemperaturen wesentlich erniedrigen, wenn man statt der Dicarbonsäuren deren Derivate einsetzt. Besonders vorteilhaft sind hier Carbonsäurechloride, die nach Art der Schotten-Baumann-Reaktion mit Diaminen schon bei Zimmertemperatur reagieren. Diese Polykondensation lässt sich sowohl in Lösung als auch nach der sog. Grenzflächenpolykondensation durchführen.

Bei der Grenzflächenpolykondensation werden die beiden Komponenten getrennt in zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln gelöst und anschließend werden beide Lösungen vorsichtig überschichtet. Die Polykondensation kann nur an der Grenzfläche der beiden flüssigen Phasen vor sich gehen, wobei der sofort entstehende Polyamidfilm ein weiteres Zusammendiffundieren der Reaktionspartner verhindert. Erst wenn dieser Film durch vorsichtiges Hochziehen von der Phasengrenze entfernt wird, geht die Polykondensation weiter und das Verfahren kann auf einfache Weise kontinuierlich gestaltet werden.

Polysiloxane

Zu den wenigen technisch interessanten anorganischen Polymeren gehören die Polysiloxane oder Silicone (Abbildung 2)^[1].

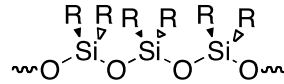


Abbildung 2: Struktur der Polysiloxane.

Die Seitengruppen R sind meist Methyl-, Vinyl- oder Phenylgruppen. Die Herstellung der Monomere erfolgt hauptsächlich durch die Rochow-Synthese, aber auch mit Hilfe anderer Methoden (Abbildung 3)^[2].

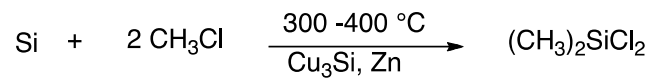
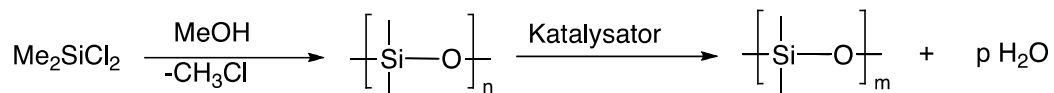


Abbildung 3: Rochow-Synthese: Synthese von Dimethyldichorsilan.

Anschließend können durch verschiedene Verfahren Oligomere synthetisiert werden, aus denen dann Polymere aufgebaut werden (Abbildung 4)^[1].

Wacker Verfahren



Bayer Verfahren

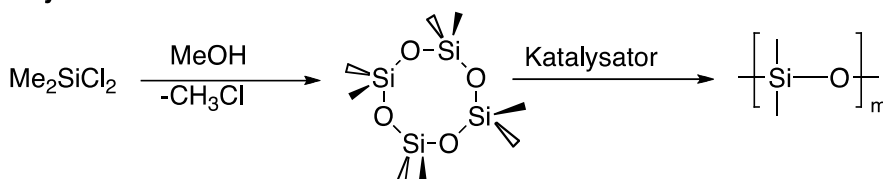


Abbildung 4: Polymersynthese via Wacker- und Bayer Verfahren.

Polysiloxane haben aufgrund ihrer Eigenschaften ein großes Anwendungspotential in verschiedenen Bereichen^[1]. Einige kommerziell angebotene Polydimethylsiloxane sind vernetzt^[3]. Unter dem Namen

„hüpfender Siliconkitt“ versteht man lineare Polydimethylsiloxane, die im Gerüst an jedem 3. bis 100. Si-Atom eine Si-O-B-Bindung aufweisen. Diese Polymere vereinen in sich zwei vollkommen unterschiedliche Eigenschaften. Einerseits zeigen sie eine hohe Gummielastizität, andererseits weisen sie Eigenschaften einer hochviskosen Flüssigkeit auf ^[4].

Bei langsam und stetig einwirkenden Kräften erweisen sich borhaltige Polysiloxane als plastische Masse, die z.B. beim Stehen (Gewichtskraft) langsam zerfließt. Bei kurzzeitig auftretenden Kräften verhalten sich borhaltige Polysiloxane, falls ausreichend Si-O-B-Bindungen enthalten sind, als hochelastische Körper. Bei sehr starker schlagartiger Belastung (z.B. Schlag mit einem Hammer) zeigt der Formkörper sprödes Verhalten.

Dieses Verhalten des „hüpfenden Siliconkitts“ kann folgendermaßen erklärt werden: Bei Raumtemperatur werden im Kitt ständig Lewis-Säure/Lewis-Base-Bindungen geöffnet und geschlossen (Abbildung 5).

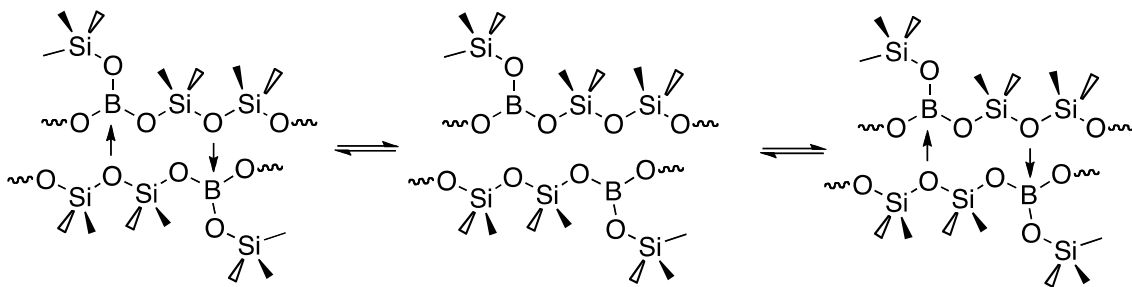


Abbildung 5: Gleichgewicht zwischen Öffnen und Schließen von Lewis-Säure/Lewis-Base-Bindungen im „hüpfenden Siliconkitt“.

Wirkt eine äußere Kraft nun langsam ein, so ist es den Makromolekülen im System möglich, sich gegeneinander zu verschieben. Wirkt die Kraft nur kurz, so ist es in dem zur Verfügung stehenden Zeitfenster nicht möglich, dass alle kurzzeitig vorhandenen Lewis-Säure/Lewis-Base-Bindungen geöffnet werden. Durch die im Zeitfenster bestehende Vernetzung verhält sich der „hüpfende Siliconkitt“ wie ein Elastomer. Treten die Kräfte schlagartig auf, so können im Zeitfenster die Moleküle überhaupt nicht gegeneinander verschoben werden. Der Kitt ist deshalb spröde und zeigt Risse und Sprünge.

Niedermolekulare Polydimethylsiloxane werden über ihre endständigen Hydroxylgruppen mit Borsäure kondensiert (Abbildung 6). Bei dieser Reaktion wird das Bor nicht nur in die Siloxankette eingebaut, sondern die Borsäure wirkt gleichzeitig noch als Kondensationskatalysator. Darüber hinaus kann aber noch mit anderen Kondensationskatalysatoren gearbeitet werden (z.B. Eisen(III)chlorid).

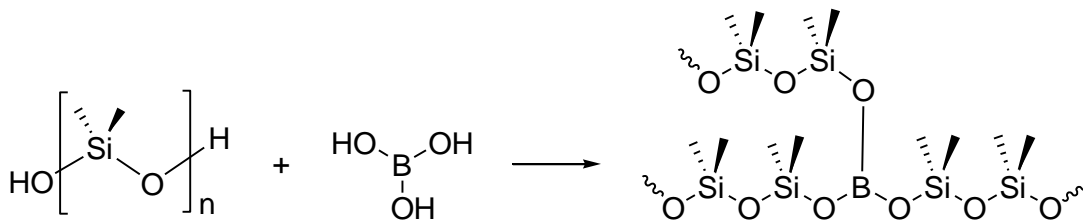


Abbildung 6: Synthese borhaltiger Polydimethylsiloxane.

2. Aufgabenstellung

- Berechnung aller benötigter Einwaagen
- Synthese von Polyamid 6,10 durch Lösemittelpolymerisation
- Synthese von Polyamid 6,10 durch Grenzflächenpolykondensation
- Berechnung der Ausbeuten
- Bestimmung der Schmelzpunkte
- Herstellung eines borhaltigen Siloxans

3. Versuchsdurchführung

Grenzflächenkondensation

In Diamin (2,35 mmol) und 15 ml Wasser werden 0,2 g (5,0 mmol, 1 Plättchen) festes NaOH in einem schmalen 50 ml Becherglas gelöst. Die Lösung wird mit wenig Phenolphthalein angefärbt (eine kleine Spatelspitze). Anschließend überschichtet man mit einer Lösung von Sebacinsäuredichlorid (2,35 mmol) in 7 ml Heptan. An der Grenzfläche der beiden Lösungen entsteht eine dünne Haut, die mit einer Pinzette langsam abgehoben und zu einem Faden ausgezogen werden kann (Abb. 2). Der Faden lässt sich über einen Glasstab aufspulen. Das Polymer wird einige Male mit Wasser/Ethanol (50:50) gewaschen und bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Homogene Lösungspolymerisation

Das feste Diamin wird unter Rühren in 15 ml Chloroform gelöst und 1,35 ml Triethylamin dazugegeben. Das Reaktionsgefäß wird in ein kühles Wasserbad gestellt. Eine Lösung aus 5 ml Chloroform und Sebacinsäuredichlorid wird zur Lösung gegeben. Während der Reaktion ausgefallener Feststoff wird filtriert und mit Wasser/Ethanol (50:50) gewaschen. Sollte kein Feststoff ausgefallen sein, werden 10 ml Pentan zur Reaktionsmischung gegeben und anschließend filtriert. Der gewaschene Feststoff wird im Vakuumschrank bei 60 °C und 1 mbar getrocknet.

„Hüpfender Siliconkitt“

30 g Polydimethylsiloxan werden in einem Becherglas auf 100 °C erhitzt und mittels eines KPG-Rührers gerührt. In einer Reibschale werden 0,9 g Borsäure **zermahlen** und langsam zu dem Polydimethylsiloxan unter stetigem Rühren zugegeben. **Die Borsäure darf keine größeren Klumpen bilden!** Die Viskosität der Reaktionsmischung nimmt während der Reaktion langsam zu.

Die Reaktionslösung wird so lange weitergerührt, bis sich infolge der Viskosität die Masse nach 20 bis 35 Minuten um den Rührer zu wickeln beginnt. Nach beendeter Reaktion wird das hochviskose Reaktionsgemisch auf einem Uhrglas ausgebreitet und ein bis zwei Stunden in einem auf 150 °C vorgeheizten Trockenschrank weitervernetzt. Abschließend wird der Siliconkitt zu einer weichen, homogenen Masse geknetet (Je nach Belieben können verschiedene Farben der Masse beigefügt werden).

!!!Dünne Fäden und Splitter nicht auf die Kleidung bringen, da sie sich nicht mehr entfernen lassen!!!

4. Kontrollfragen

- Erklären Sie den Unterschied zwischen Kettenwachstumsreaktionen und Stufenwachstumsreaktionen.
- Welchen Zusammenhang beschreibt die Carothersgleichung? Skizzieren sie den Graphen der Carothersgleichung für lineare Systeme!
- Wodurch lassen sich bei der Polykondensation hohe Umsätze erzielen?
- Was ist AH-Salz und warum ist dessen Einsatz sinnvoll?
- Kennen Sie Beispiele für industriell bedeutende Polykondensate?
- PA 6 (222 °C) und PA 6,6 (260 °C) zeigen trotz fast identischer Struktur unterschiedliches Schmelzverhalten. Wie ist dies zu erklären?
- Entstehen bei der Rochow-Synthese noch Nebenprodukte? Wenn ja, welche? Kann man die Nebenprodukte abtrennen?
- Wie werden Polysiloxane synthetisiert?
- Warum wird beim Wacker- und Bayer-Verfahren Methanol (Methanolyse) und nicht z.B. Wasser (Hydrolyse) verwendet?
- Was für Eigenschaften besitzen Polysiloxane?
- In welchen Bereichen werden Polysiloxane verwendet?
- Wie kann man Polysiloxane vernetzen?
- Worauf ist das seltsame Verhalten des hüpfenden Kitts zurückzuführen?
- Wie ändern sich die Eigenschaften der borhaltigen Polysiloxane mit Veränderung des Silicium/Bor-Verhältnisses?
- Wird der Bor-Siliconkitt industriell genutzt? Wenn ja, wie?

5. Literatur

- [1] J. Ackermann, V. Damrath, *Chemie in unserer Zeit*, **1989**, 23, 86.
- [2] R. Schliebs, J. Ackermann, *Chemie in unserer Zeit*, **1987**, 21, 121.
- [3] J. Patzke, E. Wohlfarth, *Chemiker-Zeitung*, **1973**, 97, 176.
- [4] M. Wick, *Kunststoffe*, **1960**, 50, 433.

Weiter Literaturhinweise

1. Braun, Cherdron, Ritter: Praktikum der Makromolekularen Stoffe
2. Hans-Georg Elias: Makromoleküle 1. Chemische Struktur und Synthesen Wiley-VCH; Auflage: 6., vollst. überarb. A. (Oktober 2000).
3. Kaiser, Wolfgang: Kunststoffchemie der Ingenieure
4. Vorlesungsskript "Makromolekulare Chemie", 5. Semester, TU Dresden