

Polykondensation

1. Aufgabenstellung

In diesem Versuch werden Polyamide in einer Grenzflächenkondensation, sowie in einer Lösungspolymerisation synthetisiert. Außerdem wird ein sogenannter „hüpfender Silikonkitt“ hergestellt.

2. Grundlagen

Stufenwachstumsreaktionen^[1-3]

Bei Stufenwachstumsreaktionen handelt es sich um Polymerisationen, in denen das Polymer durch voneinander unabhängigen Einzelreaktionen („Stufen“) aus polyfunktionellen Monomeren synthetisiert wird. Je nach Anzahl der funktionellen Gruppen an den Monomeren können sowohl lineare Polymere als auch verzweigte/vernetzte Spezies hergestellt werden.

Jede einzelne Reaktionsstufe ist als die Reaktion zwischen den reaktionsfähigen Gruppen zu verstehen. Hieran sind von Beginn an alle vorhandenen Monomere und die entstehenden Oligomere beteiligt. Die Aktivierungsenergie bleibt unabhängig von der Kettenlänge ungefähr gleich groß. Theoretisch ist ein Stoppen der Reaktion durch Unterkühlung und erneute Aktivierung zu jedem Zeitpunkt möglich.

Der Polymerisationsgrad (P_n) ist in Stufenwachstumsreaktionen stark umsatzabhängig. Der Zusammenhang zwischen P_n und Umsatz kann mithilfe der Carothers-Gleichung (Gl. 1) ausgedrückt werden. Werden zwei unterschiedliche Monomere eingesetzt wird der P_n zusätzlich (signifikant) vom molaren Verhältnis der Monomere r bestimmt.

$$p = \frac{N_0 - N}{N} \quad P_n = \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1-p} \quad P_n = \frac{1+r}{1+r-2r} \quad \text{Gl. 1}$$

p ... Fortschrittsgrad der Reaktion

P_n ... Polymerisationsgrad

N_0 ... Anzahl der reaktiven Gruppen zu Beginn der Reaktion

N ... Anzahl der reaktiven Gruppen zum Zeitpunkt t der Reaktion

r ... Molares Monomerverhältnis bei Einsatz zweier Monomere ($r < 1$)

Da alle Monomere gleichzeitig miteinander reagieren entstehen zunächst nur Oligomere. Erst zum Ende der Reaktion (hoher Fortschrittsgrad p) werden diese Oligomere zu Polymeren verknüpft. Die erreichten Molmassen sind stark Umsatzabhängig. Zusätzlich geht aus der Carothers-Gleichung hervor, dass beim Einsatz zweier verschiedener Monomere auf deren

äquimolare Stöchiometrie geachtet werden muss, um hohe P_n erreichen zu können (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1: Mittlerer Polymerisationsgrad P_n bei äquimolarem Einsatz zweier Monomere ($r = 1$) und einem Überschuss von 20 % eines Monomers ($r = 0,833$) in Abhängigkeit vom Umsatz der Reaktion.

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

Stufenreaktionen können typischerweise in der Schmelze, in Lösung, in der festen Phase und auch an Grenzflächen durchgeführt werden. Zu den typischen Vertretern der Stufenwachstumsreaktion werden die Polyaddition und die in diesem Versuch näher betrachtete Polykondensation gezählt.

Polykondensation^[1-3]

Bei Polykondensationen wird, analog zu Kondensationsreaktionen in der „klassischen“ organischen Synthese, in jedem Wachstumsschritt ein niedermolekulares Molekül abgespalten (z.B. H_2O , HCl , $MeOH$, etc.) (Abb. 1).

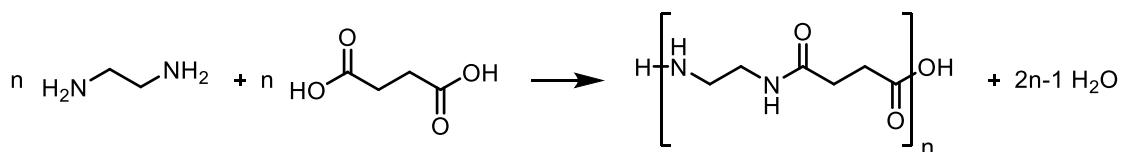


Abbildung 1: Eine Polykondensation am Beispiel eines Polyamides (Polyamid 2,4).

Insbesondere wenn Wasser abgespalten wird, kann sich ein Gleichgewicht zwischen der Polymerbildung und dessen Hydrolyse einstellen. Um hohe Molmassen zu erreichen, muss dieses Gleichgewicht auf die Seite des Polymers verschoben werden. Aus der Carothers-Gleichung (Gl. 1) geht hervor, dass ein Überschuss eines Monomers rasch zum Reaktionsstillstand führt (vgl. Tabelle 1). Deshalb muss das Gleichgewicht durch Entfernung des Kondensationsproduktes eingestellt werden. Gleichzeitig kann gezielter Überschuss einer Reaktionskomponente oder die bewusste Zugabe von monofunktionellen Monomeren zur Beeinflussung des P_n genutzt werden.

Im technischen Maßstab kann bereits durch Verdampfen/Sublimieren der Edukte ein ursprünglich äquimolares Monomererverhältnis verändert werden bzw. kann ein äquimolares Dosieren unmöglich sein. Um dieses Problem zu lösen kann auch ein einzelnes, gesondert hergestelltes, Monomer wie das sogenannte AH-Salz (Polyamidsynthese) oder Bis(hydroxyethyl)terephthalat (Polyestersynthese) genutzt werden.

Polyamide^[1-3]

Makromoleküle deren Grundbausteine durch Amidgruppen verbunden sind werden als Polyamide bezeichnet. Die Eigenschaften der Polyamide werden insbesondere durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Makromolekülen bestimmt. Hiermit geht ein hoher teilkristalliner Charakter einher. Polyamide zeichnen sich z.B. durch hohe Zähigkeit, geringe Verschleißanfälligkeit, Löslichkeit in besonderen Lösemitteln (Schwefelsäure, Ameisensäure, m-Cresol), hohe Schmelzpunkte und schwere Verseifbarkeit aus.

Zur Herstellung von Polyamiden werden hauptsächlich folgende Methoden verwendet:

- 1** Polykondensation von ω -Aminocarbonsäuren
- 2** Polykondensation von Diaminen mit Dicarbonsäuren
- 3** Polykondensation von Diaminen mit Dicarbonsäurechloriden
- 4** Ringöffnende Polymerisation von Lactamen (Sonderfall)

In den Methoden **1** und **2** werden die Polyamide hauptsächlich durch Kondensation in der Schmelze erhalten. Die hochgereinigten Komponenten werden dabei bei 180-300 °C unter Stickstoffatmosphäre zusammengeschmolzen. Da mit dem entstehenden Wasser auch größere Mengen des Amins abdestilliert werden können muss ein zuvor experimentell zu bestimmender Überschuss des Amins zugegeben werden. Alternativ stellt die Herstellung des AH-Salzes eine elegante Möglichkeit zur Kontrolle der Stöchiometrie dar.

Methode **3** wird dagegen bei niedrigen Temperaturen in Lösung oder an Grenzflächen durchgeführt. Carbonsäurechloride reagieren bereits bei Raumtemperatur mit Diaminen. Dies ermöglicht sowohl die Lösungspolymerisation als auch eine Grenzflächenpolykondensation. Bei der letztgenannten Methode werden die Edukte überschichtet. Der zügig gebildete Polymerfilm an der Phasengrenzfläche dient als Diffusionsbarriere. Wird er stetig entfernt kann kontinuierlich neues Polyamid entstehen.

Die Benennung der Polyamide erfolgt im Allgemeinen anhand der Anzahl von C-Atomen des zur Herstellung verwendeten Diamins (zuerst genannt) und der verwendeten Dicarbonsäure. Zum Beispiel kann 1,6-Diaminohexan mit Adipinsäure zu Polyamid 6,6 (auch als Nylon 6,6

bezeichnet) oder mit Sebacinsäure zu Polyamid 6,10 umgesetzt werden. Wird das Polyamid nur aus einer einzelnen Aminocarbonsäure oder durch Ringöffnung z.B. von ϵ -Caprolacton hergestellt erhält es nur eine Zahl, in diesem Fall also PA 6 (auch als Perlon bezeichnet).

Polysiloxane^[4,5]

Die Polysiloxane (Silikone) enthalten keine Kohlenstoffatome entlang ihrer Hauptkette und zählen damit zu den wenigen technisch interessanten anorganischen Polymeren (Abb. 2). Das Wechselspiel aus einem anorganischen, polaren Si-O-Grundgerüst und den unpolaren, organischen Seitengruppen ermöglicht ein interessantes Eigenschaftsspektrum. Sie besitzen hohe Beständigkeit gegen Temperatur, UV-Strahlung und Witterung, bei gleichzeitig mäßiger Festigkeit und geringen Glasübergangstemperaturen.

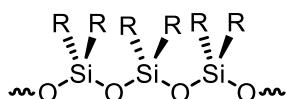
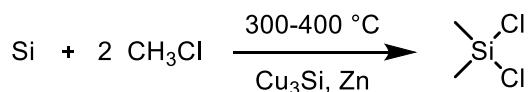


Abbildung 2: Allgemeine Struktur der Polysiloxane.

Bei den Seitengruppen R handelt es sich meist um Methyl-, Vinyl- oder Phenylgruppen. Die Monomerherstellung erfolgt in der Regel über die Rochow-Synthese. Aus den Monomeren werden zunächst Oligomere hergestellt, welche mithilfe von Katalysatoren zu Polymeren umgesetzt werden. Die aufwendige Reaktionsführung (abtrennen von Nebenprodukten, Wahl von Katalysatoren, Hilfsstoffen, Temperaturen, ...) bedingt technisch unterschiedliche Umsetzungen und Zwischenprodukte. So werden nach den Verfahren der Firmen Wacker oder Bayer jeweils lineare oder zyklische Oligomere zum Polymer umgesetzt (Abb. 3).

Rochow Synthese



Polymerisation

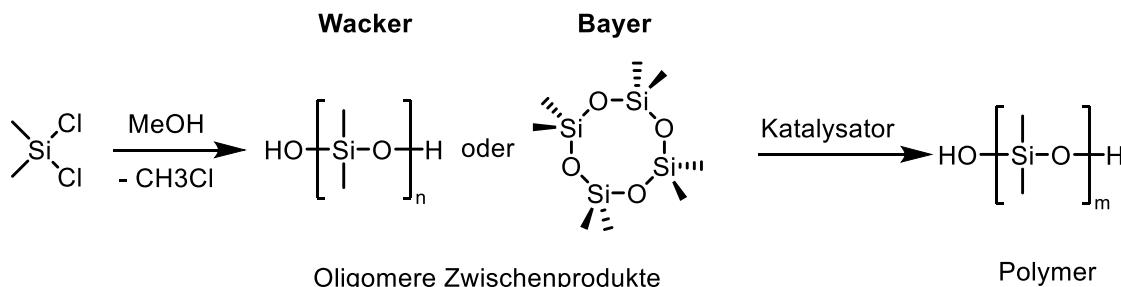


Abbildung 3: Rochow Synthese von Dimethyldichlorsilan und vereinfachte Darstellung der Polymerisation zu Polydimethylsiloxan.

Hüpfender Silikonkitt

Durch die Kondensation niedermolekularer Polydimethylsiloxane mit Borsäure können Boratome in die Siloxankette eingebaut werden. Hierbei wirkt die Borsäure gleichzeitig als Bor-Quelle und Kondensationskatalysator (Abb. 4).

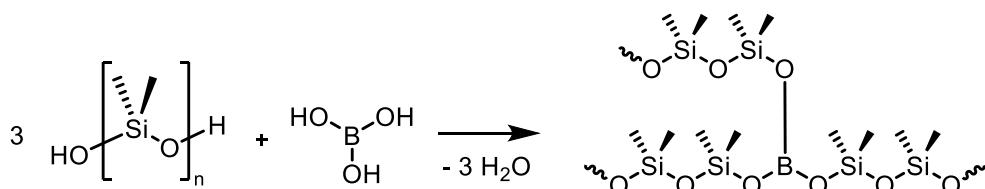


Abbildung 4: Herstellung borhaltiger Polydimethylsiloxane

Polydimethylsiloxane die an jedem 3. Bis 100. Si-Atom eine Si-O-B-Bindung aufweisen sind auch als „hüpfender Silikonkitt“ (im engl. Sprachraum: „Silly Putty“) bekannt. Sie weisen eine Kombination zweier völlig unterschiedlicher Eigenschaften auf. Zum einen besitzen sie eine sehr hohe Gummielastizität („Flummi“), zum anderen die Fließfähigkeit einer hochviskosen Flüssigkeit. Bei langsam einwirkenden Kräften erweisen sich borhaltige Polysiloxane als plastische Masse, welche beim Stehen (Gewichtskraft) langsam zerfließt. Gegenüber kurzzeitig auftretenden Kräften verhalten sie sich dagegen als hochelastischer Körper.^[6]

Dieses Verhalten kann mit der Ausbildung von Lewis-Säure/Lewis-Base-Bindungen erklärt werden (Abb. 5). Bei Raumtemperatur werden diese stetig geöffnet und geschlossen. Wirkt eine Kraft langsam ein, so können die Polymerketten sich nach und nach gegeneinander verschieben, da diese Bindungen zu gewissen Zeitfenstern geöffnet vorliegen. Wirkt die Kraft hingegen schlagartig, so sind (in diesem kurzen Zeitfenster) ausreichend viele Bindungen geschlossen, womit die Polymerketten nicht gegeneinander verschoben werden können. Das Polymer verhält sich wie ein Elastomer.

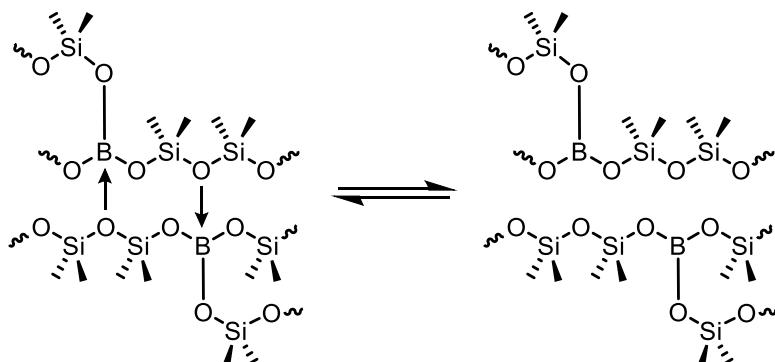


Abbildung 5: Gleichgewicht zwischen geschlossenen (links) und geöffneten (rechts) Lewis-Säure/Lewis-Base-Bindungen im „hüpfenden Silikonkitt“.

3. Versuchsdurchführung

Die hergestellten Amide werden nach dem Trocknen (min. über Nacht) ausgewogen und ihr Schmelzpunkt bestimmt. Der hüpfende Silikonkitt muss nach dem Vernetzen über Nacht geknetet (und eingefärbt) werden. Hierfür wird ein Termin mit dem Praktikumsbetreuer vereinbart.

A) Grenzflächenkondensation

In einem 50 ml Becherglas werden 0,2 g festes NaOH (~1 Plätzchen) in 15 ml Wasser und 273 mg 1,6-Diaminohexan (2,35 mmol, 1 eq.) gelöst. Anschließend wird mit einer Spatelspitze Phenolphthalein angefärbt. Dann werden 562 mg Sebacinsäuredichlorid (2,35 mmol, 1 eq.) in 7 ml Heptan gelöst und die entstandene Lösung vorsichtig überschichtet. Der an der Grenzfläche entstehende Polymerfilm wird vorsichtig mit einer Pinzette gelöst und der abgezogene Polymerfaden auf einen Glasstab aufgespult. Das Polymer wird mit Wasser/Ethanol (1:1, v/v) gewaschen und im Vakuumtrockenschränke (60 °C, 1 mbar) getrocknet.

B) Homogene Lösungspolymerisation

Es werden 273 mg 1,6-Diaminohexan (2,35 mmol, 1 eq.) in 15 ml Chloroform gelöst und dann 1 g Triethylamin (1,35 ml, 9,9 mmol, 4,2 eq.) hinzugegeben. Die Lösung wird im Wasserbad gekühlt und dann eine Lösung aus 562 mg Sebacinsäuredichlorid (2,35 mmol, 1 eq.) in 5 ml Chloroform hinzugefügt. Während der Reaktion ausgefallener Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser/Ethanol (1:1, v/v) gewaschen. Ist kein Feststoff ausgefallen werden 10 ml Pentan zur Reaktionsmischung hinzugegeben und dann abfiltriert. Das Produkt wird im Vakuumtrockenschränke (60 °C, 1 mbar) getrocknet.

C) „Hüpfender Silikonkitt“

Achtung: Dünne Fäden und Splitter des Reaktionsgemisches, sowie das Endprodukt sollten nicht auf die Kleidung gebracht werden. Sie lassen sich kaum bis gar nicht entfernen.

In einem Becherglas werden 30 g Polydimethylsiloxan auf 100 °C erhitzt und mittels eines KPG-Rührers gerührt. Dann werden 0,9 g Borsäure fein zermahlen und langsam, unter stetigem Rühren, zugegeben. Die Borsäure darf hierbei keine größeren Klumpen bilden. Die Viskosität der Reaktionsmischung nimmt langsam zu. Nach ca. 30 min beginnt sich die Masse um den Rührer zu wickeln und wird dann entfernt. Das nun hochviskose Reaktionsgemisch wird auf einem Uhrglas ausgebrettet und über Nacht bei 150 °C im Trockenschrank weitervernetzt. Abschließend wird der Silikonkitt zu einer homogenen Masse geknetet. Durch Zugabe von Farbstoffen während des Knetens kann der Silikonkitt nach Wunsch eingefärbt werden.

4. Protokoll

- 1) Zielstellung (max. 2 Sätze)
- 2) Theorie (Stufenwachstumsreaktionen, Polykondensationsreaktionen in diesem Versuch, Erklärung Eigenschaften von Amiden mit Struktur-Eigenschafts-Vergleich Nylon vs. Perlon, Struktur-Eigenschafts-Beziehung Hüpfender Silikonkitt)
- 3) Durchführung (Versuchsdurchführung mitsamt Einwaagen und Beobachtungen der Teilversuche)
- 4) Auswertung (Ausbeutebestimmung der Polyamide, Schmelzpunktbestimmung und deren Diskussion)
- 5) Fazit

5. Vorbereitung

- 1) Erklären Sie den Unterschied zwischen Stufen- und Kettenwachstumsreaktionen.
- 2) Was beschreibt die Carothersgleichung? Skizzieren Sie allgemein den Graphen der Carothersgleichung (Umsatz vs. Molmasse) für lineare Polymersysteme.
- 3) Welche Besonderheiten sind hinsichtlich des Umsatzes von Polykondensationen zu beachten? Wie lassen sich hohe Umsätze erreichen? Was ist das sog. AH-Salz?
- 4) Erklären Sie das, trotz ihrer sehr ähnlichen Struktur, unterschiedliche Schmelzverhalten von PA 6,6 (260 °C) und PA 6 (220 °C).
- 5) Welche Nebenprodukte können in der Rochow Synthese entstehen? Können/müssen diese abgetrennt werden? Wie werden Polysiloxane im allg. hergestellt? Welchen Vorteil bietet die Methanolyse anstelle der Hydrolyse des Monomers?
- 6) Erklären Sie die Eigenschaften des hüpfenden Silikonkitts.
- 7) Welche Eigenschaften und Anwendungen besitzen Polyamide und Polysiloxane?

6. Literatur

- [1] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken: *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2014**.
- [2] M. Lechner, G. Gehrke, E. Nordmeier: *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, Basel/Boston/Berlin, **2003**.
- [3] H.-G. Elias: *Makromoleküle Band 1*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **1999**.
- [4] R. Schliebs, J. Ackermann, *Chemie in unserer Zeit* **1987**, 21, 121-127.
- [5] J. Ackermann, V. Damrath, *Chemie in unserer Zeit* **1989**, 23, 86-99.
- [6] M. Wick, *Kunststoffe* **1960**, 50, 433.