

Heft

1

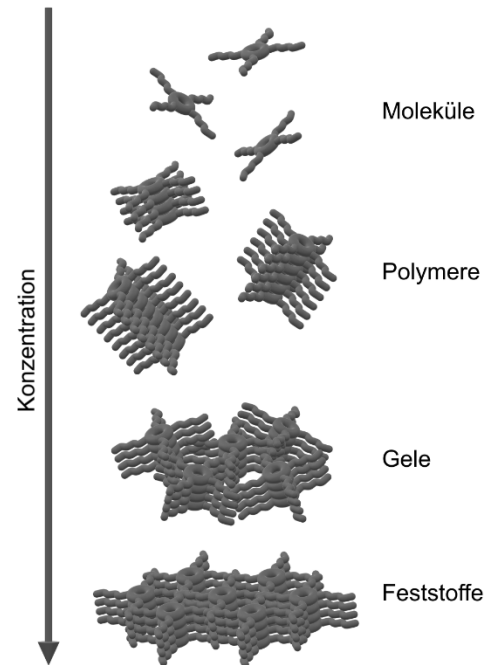
2019/20



HUMBOLDT-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

Institut für Chemie

**Bringen Sie dieses
Heft zu jeder
Vorlesung mit, so dass
Sie darin Notizen
machen können.**



Organische Chemie der Materialien

Copolymere und Taktizität



ORGANISCHE CHEMIE DER MATERIALIEN

Dr. Michael J. Bojdys
1'103 • Tel: +49 30 2093 **7383**
E-mail: michael.janus.bojdys@chemie.hu-berlin.de

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Wiederholung.....	1
2. Taktizität	3
Stereokontrolle.....	5
Ziegler-Natta Katalysatoren	7
Fragen.....	11
Anhang.....	12

1. Einleitung und Wiederholung

Polymere sind große, für gewöhnlich lineare Moleküle mit großen Molekulargewichten (1000 bis fast unendlich). Sie bestehen aus einer (oder mehreren) Wiederholeinheit(en), den Monomeren. Es gibt drei grundlegende Arten, Monomere zu verbinden:

Ungesättigt (Kettenpolymerisation)

Kondensation

Ringöffnung

Copolymerisation

Wenn zwei Monomere miteinander polymerisieren, können sie verschiedene Strukturen mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften ausbilden.

Zufällig (statistisch)

Abwechselnd (regelmäßig)

Block

Normalerweise werden Block-Copolymere mittels einer „lebenden“ Polymerisation durch sequenzielle Addition von Monomeren hergestellt. Die meisten Polymerisationen sind nicht lebend, so dass sowohl eine saubere Initiation als auch möglichst geringe Seitenreaktionen gewährleistet werden müssen, wenn ein Block-Copolymer erwünscht ist (d.h. teuer und aufwendig).

Kondensationspolymerisationen

Was Kosten und Produktionsumfang anbelangt, dominieren Kettenpolymere den Markt (insbesondere Polyethylen und Polypropylen). Kondensationspolymere werden allerdings oft genutzt, wenn Bedarf besteht an:

- (i) hoher Leistungsfähigkeit (Festigkeit, hohe Einsatztemperatur) Kevlar, Polyimide,
- (ii) quervernetzen Produkten (Formaldehyd-Kunstharze, Ölfarben, Polyesterharze)
- (iii) anderen erwünschten Eigenschaften z.B. Haptik (Nylon, Lycra/Spandex)

Um große Molekulargewichte zu erzielen, muss jeder Kondensationsschritt mit hoher Ausbeute erfolgen. Diese Abhängigkeit wird von Carothers Gleichung – für den einfachsten Fall einer AB-Polymerisation – wie folgt beschrieben:

Polymerisationsgrad, $\bar{X}_n = \frac{1}{1-p}$, wobei p der Umsatz jedes Reaktionsschrittes ist.

Molmassenverteilung

Eine beliebige Polymerprobe wird sich aus Molekülen mit einer Spannbreite von Molekulargewichten zusammensetzen. Die Verteilung der Molekulargewichte wird durch eine Reihe von Durchschnittswerten der Molmassen angegeben, insbesondere durch die zahlenmittlere Molmasse, M_n und die gewichtsmittlere Molmasse, M_w . Die Breite dieser Verteilung wird durch die Polydispersität, $D = M_w/M_n$, angegeben. Wenn $D = 1$, so haben alle Moleküle das gleiche Molekulargewicht. Die meisten statistischen Polymerisationen geben D von 2.0 und mehr. Die Molmasse hat einen großen Einfluss auf Eigenschaften wie Festigkeit und Viskosität.

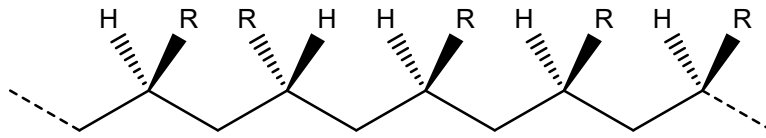
Für die beste Kontrolle von Molmasse und Polydispersität werden lebende Polymerisationen und schnelle Initiierungen eingesetzt; z.B. [Initiator] = 0,02 M und [Monomer] = 1 M und M_w (Monomer) = 200, so erzeugt jeder Initiator eine Kettenlänge von

2. Taktizität

Ein Polymer mit Seitengruppen kann oft in verschiedenen stereochemischen Konfigurationen vorliegen:

Beachten Sie, dass diese Konfigurationen auf Grund von Symmetrieebenen entlang der Hauptstränge für gewöhnlich nicht chiral oder optisch aktiv sind.

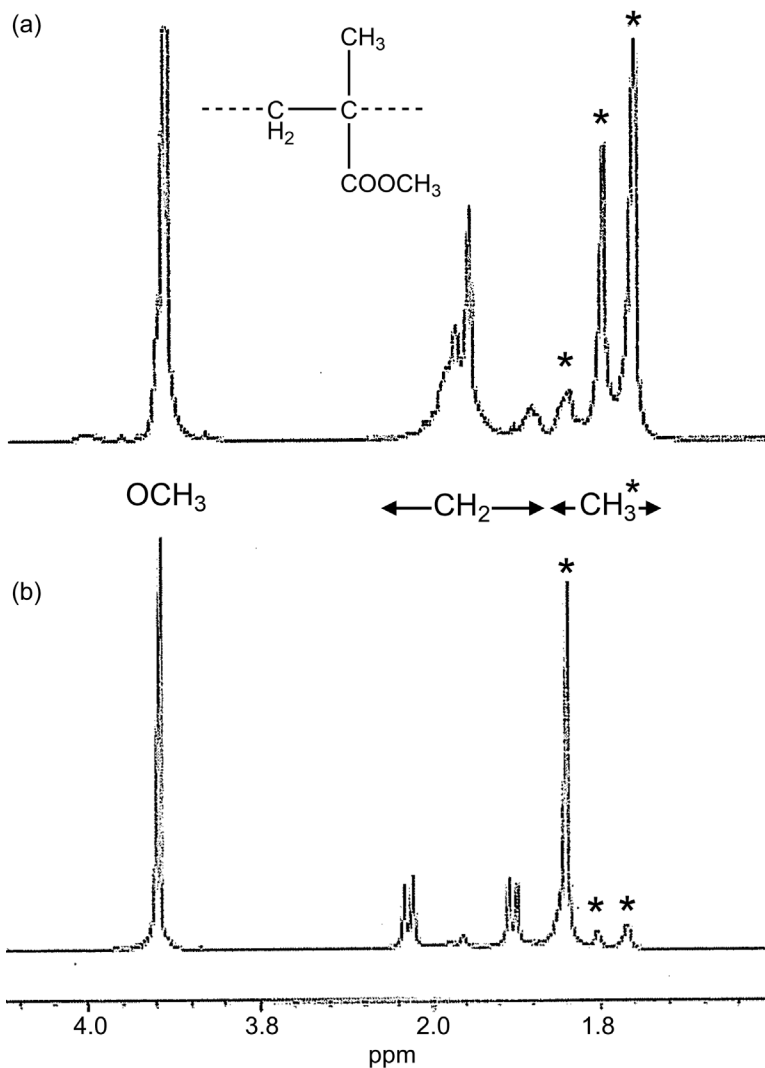
Die Eigenschaften von Polymeren hängen oft von der Taktizität ab. Je höher die Taktizität, desto kristalliner das Polymer, was wiederum in höherem Schmelzpunkt, höherer Festigkeit und niedrigerer Löslichkeit resultiert.

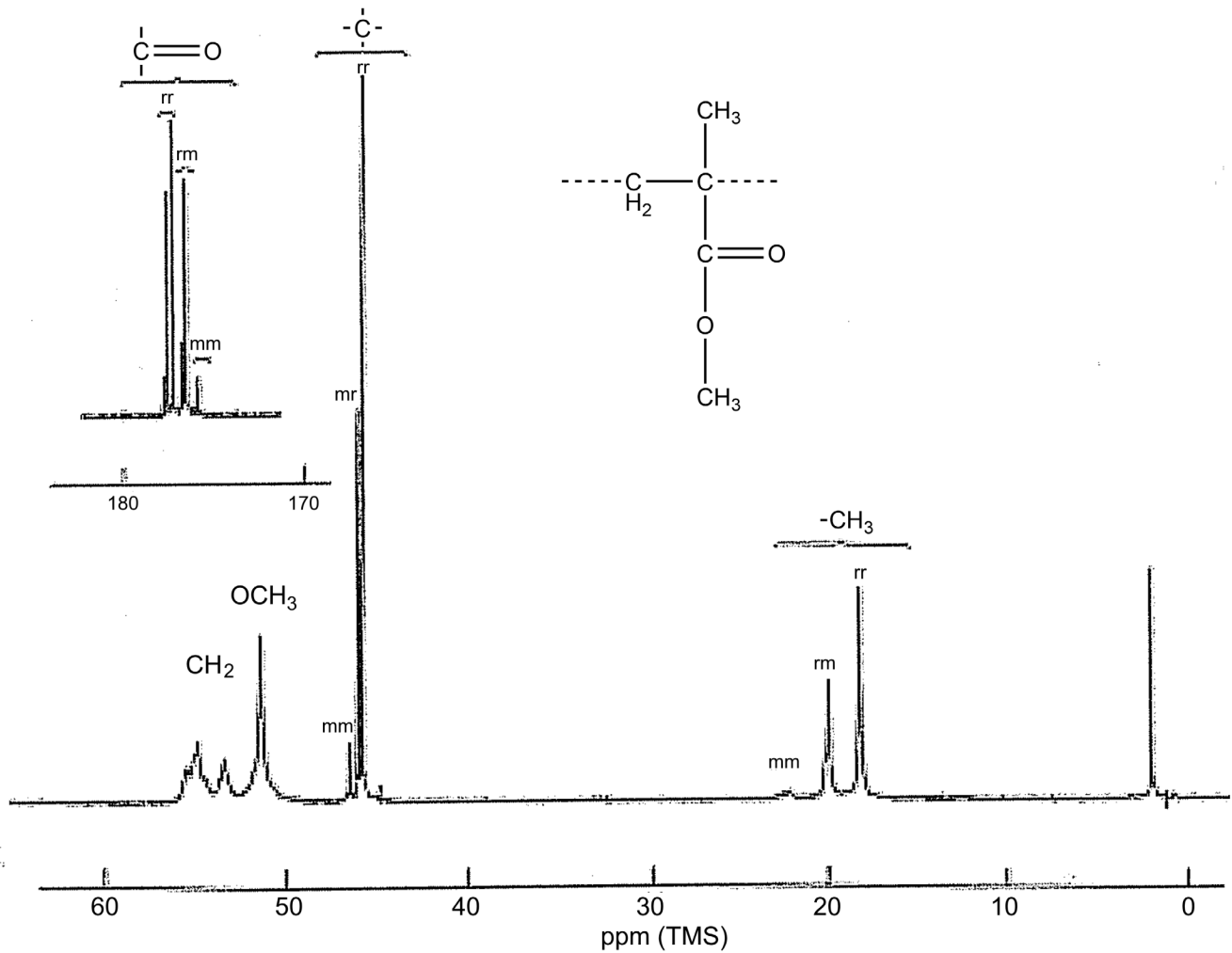


(meso) m-Diade = isotaktisch; (racemo) r-Diade = syndiotaktisch; $m + r = 1$
 Triaden; mm, mr, rr; $mm + mr + rr = 1$, und auch $m = mm + 0,5 mr$

Für einen einfachen, statistischen (Bernoulli) Polymerisationsprozess sollte die Anzahl an mm-Triaden dem Anteil von m-Diaden zum Quadrat entsprechen (m^2). Wenn dies nicht der Fall ist, so ist das reaktive Kettenende komplizierter als angenommen, oder die R-Gruppen entlang des Hauptstranges haben einen großen Effekt.

Die Taktizität eines Polymers wird am besten mittels NMR bestimmt. Sowohl ^1H als auch ^{13}C NMR sind nützlich, allerdings sind ^1H Peaks oft breit und überlappen in NMR Spektren auf Grund von langsamer Rotation und der daraus resultierenden, langen Relaxationszeiten. Nicht immer möglich!



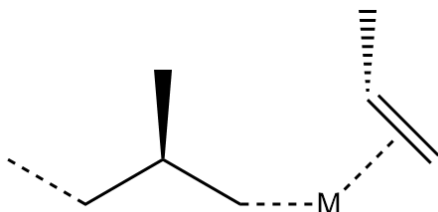


Stereokontrolle

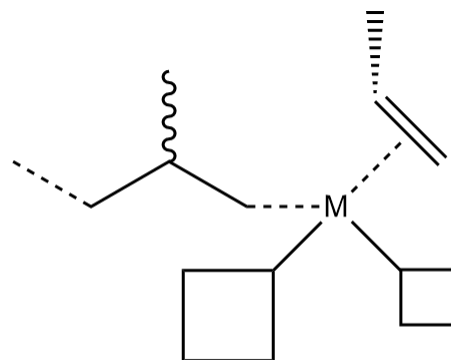
Die Fähigkeit, die Taktizität von Polypropylen zu kontrollieren, hat diesen nahezu nutzlosen, ataktischen, wachsartigen Feststoff zu einem der kommerziell wichtigsten Polymere verwandelt auf Grund der gesteigerten Kristallinität.

Stereokontrolle kann erreicht werden durch:

Chain end control (chirales β-C-Atom der zuletzt eingeschobenen Monomereinheit)



Enantiomorphic site control (chirale bzw. dissymmetrische Liganden)



Wie können diese beiden Kontrollmechanismen auseinandergehalten werden?

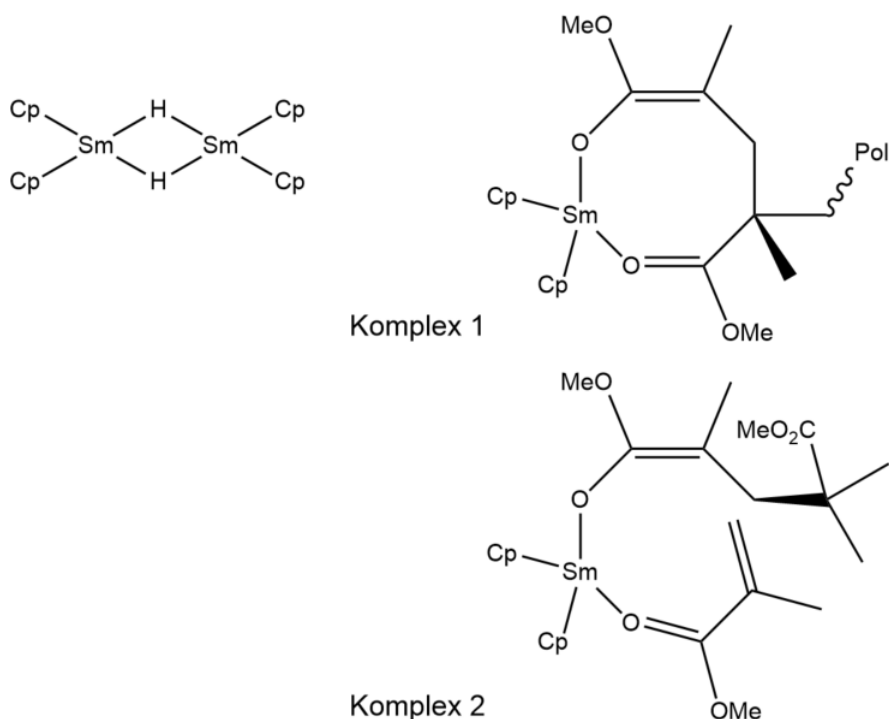
1. Änderung der Seitengruppen oder Reaktionsbedingungen
2. Inspektion der NMR Spektren

Anionische Polymerisation oder Metalkoordination (z.B. Ziegler-Natta) kann die beste Stereokontrolle liefern; dies ist aber nicht garantiert.

z.B. Methylmetacrylat:	radikalische Polymerisation/Toluol @ 60 °C	68% rr
	radikalische Polymerisation/Toluol @ 60 °C/0,2 eq Sc(OTf) ₃	40% rr
	t-BuLi/THF @ -78 °C	84% rr
	t-BuLi/Toluol @ -78 °C	68% mm
	t-BuLi/Et ₃ NAI/Toluol @ -78 °C	90% rr
	SmCp ₂ H/Toluol @ 25 °C	91% rr

Warum? Anionen oder komplexierende Metalle können sowohl an Polymer als auch an ankommende Monomere koordinieren oder starre Ringstrukturen bilden.

In einigen Fällen sind die Strukturen von Zwischenprodukten aus Röntgenstrukturanalysen kleiner Moleküle bekannt:



Ziegler-Natta Katalysatoren

Ziegler-Natta Katalysatoren werden aus einer Kombination von bestimmten Übergangsmetallen und Metall-Alkyl-Verbindungen der Gruppe I-III gebildet. Die am häufigsten gebrauchten Übergangsmetalle sind Titan und Zirkonium mit Aluminium-Alkyl als Aktivator. Diese Katalysatoren sind industriell sehr wichtig in der Polymerisation von Ethylen und Propylen, da sie sehr stereo-reguläre Polymere mit geringer oder keiner Verzweigung liefern. Beispiele sind:

Koordinationsstelle + Aktivator



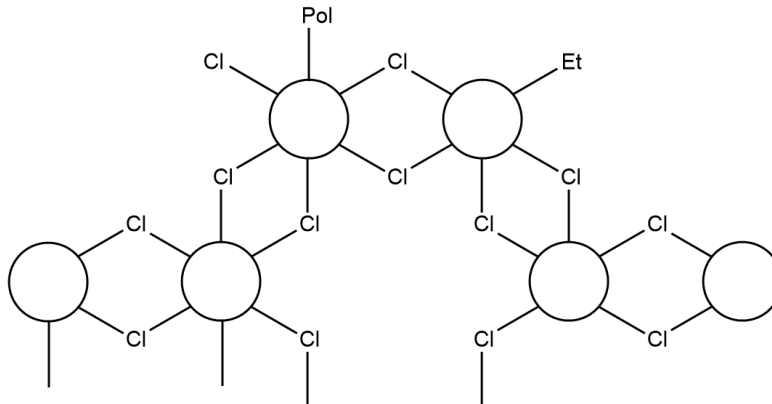
Die meisten (industriell relevanten) Katalysatoren lagen bislang unlöslich (heterogen) oder absorbiert auf einer Festphase (z.B. Partikeln) vor, aber neue, lösliche Katalysatoren werden jüngst immer wichtiger.

Der aktive Katalysator ist eine kationische Spezies mit einer leeren Koordinationsstelle:

Seitenreaktionen resultieren vielfach in Kettenübertragung und limitieren somit das Molekulargewicht.

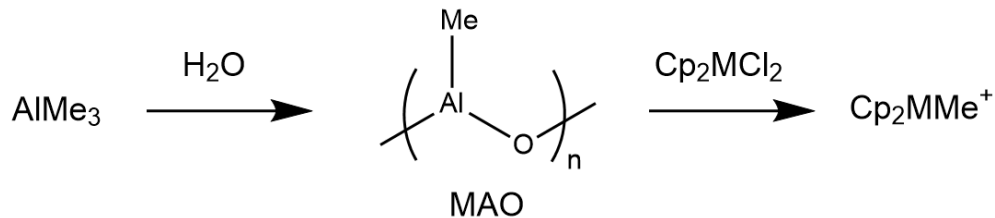
Heterogene Katalysatoren

TiCl₃ / AlEt₃ Katalysatoren liefern isotaktische Polymere auf Grund der chiralen Ti-Koordinationsstelle im Kristallgitter. Hauptstütze der PE/PP Industrie für 40 Jahre.



Metallocen-Katalysatoren

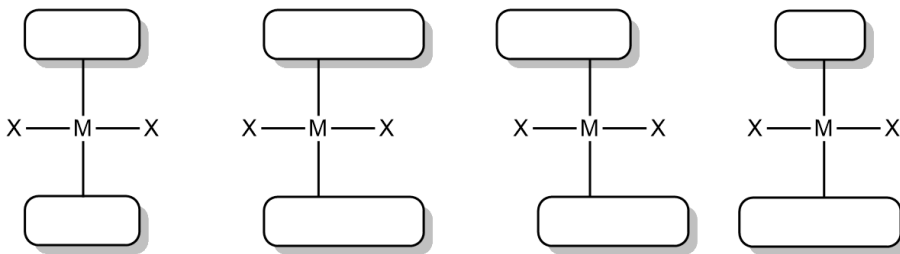
Untersuchungen von Ewen, Britzinger, Kaminsky et al. zeigten, dass bestimmte verbrückte, lösliche „ansa“ Metallocen-Katalysatoren sehr hohe Stereospezifitäten in Polypropylen-Synthese haben. Der Dihalogenid-Katalysator muss zunächst aktiviert werden, und dies wird industriell mit Methylaluminoxan (MAO) bewerkstelligt, welches gleichzeitig die Polymerisation durch Wasserabsorption schützt etc. MAO muss in sehr großen Mengen verwendet werden (1000x Gewicht des Katalysators).



1, atakt. PP

2, isotakt. PP

3, syndiotakt. PP

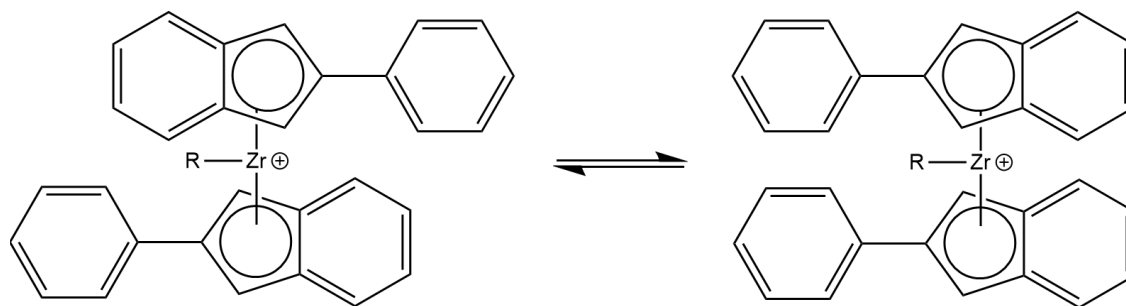


Zykloolefine können ebenfalls polymerisiert werden. In einigen Fällen dominieren 1,3-Kupplungen, was suggeriert, dass ein der Zwischenkomplex anfällig für β -Hydrideliminierung ist. (Gupta et al, 1994, p. 491)

Elastomere Polypropylene

Ataktisches PP hat eine niedrige Glasübergangstemperatur, T_g , isotaktisches PP ist hochkristallin – ein Block-Copolymer der zwei sollte also ein thermoplastisches Elastomer (und sehr günstig) sein. Aber wie soll man es herstellen?

Antwort. Ein oszillierender Katalysator, der während der Polymerisation zwischen den verschiedenen Ketten schaltet, um isotaktische und ataktische Segmente zu produzieren.



Einbau polarer Monomere

Ziegler-Natta Katalysatoren tolerieren normalerweise keine polaren Monomere wie z.B. Methylmetacrylat wegen irreversibler Koordination am Metall. Weichere Metalle wie z.B. Palladium und Nickel erlauben einen gewissen Einbau, allerdings sind die resultierenden Polymerstrukturen nicht immer so, wie man sie erwartet.

Fragen

1

Warum führen große Seitengruppen in der Regel zu hochgradig taktischen Polymeren? Würden Sie erwarten, dass große Seitengruppen überwiegend isotaktische oder syndiotaktische Polymere liefern?

2

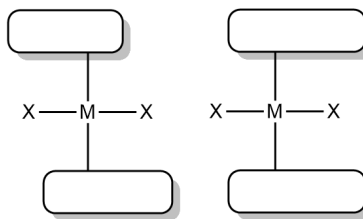
Welche Werte von m , r , mm , rr und mr würden Sie für ein ataktische Polymer in einer statistischen Polymerisation erwarten?

3

Eine lebende Polymerisation von 10 g Styrol benötigte BuLi als Initiator (0,1 mL einer 1,5 M Lösung). Welches Molekulargewicht erwarten Sie? Warum würde man die Reaktion bei niedriger Temperatur durchführen? Wenn eine kleine Menge Wasser (z.B. Luftfeuchtigkeit) in der Reaktion präsent wäre, wäre das Molekulargewicht des Polymers höher oder niedriger? Wie würde sich das bei einer großen Menge Wasser verhalten?

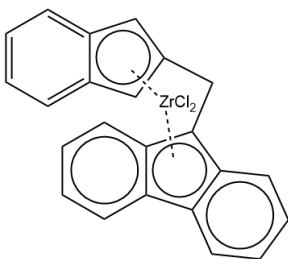
4

Zeigen Sie warum die folgenden Katalysatorklassen isotaktische und ataktische Polymere in Ziegler-Natta Polymerisationen liefern.



5

Folgender Metallocen-Katalysator wurde für die Polymerisation von Polypropylen genutzt. Schlagen Sie die wahrscheinlichste Stereochemie des resultierenden Polymers vor. (HINWEIS: zeichnen Sie eine vereinfachte Blockstruktur des Katalysators auf und bestimmen Sie den Einfluss jeder Seitengruppe auf die lokale Symmetrie der wachsenden Kette).



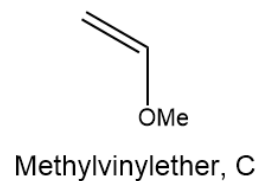
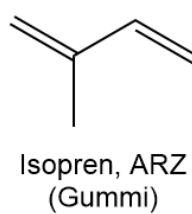
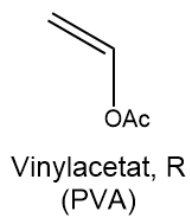
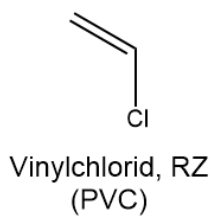
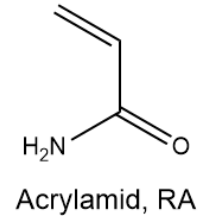
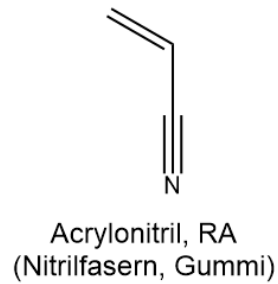
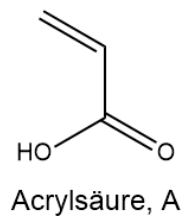
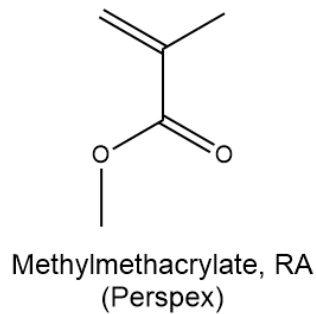
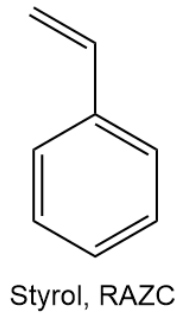
6

Ein Metallocen Ziegler-Natta Katalysator polymerisiert Methylenzyklobutan (1) zu einem Polymer der Struktur (2). Schlagen Sie einen Mechanismus vor. (HINWEIS: der Mechanismus beruht auf einer Seitenreaktion auf Seite 6, wenn auch nicht sofort ersichtlich).



Anhang

Übliche Monomere



Arten der Polymerisation, R = radikalisch, C = kationisch, Z = Ziegler-Natta, A = anionisch

Refrenzen

Handbook of Polymer Synthesis, Part A, Ed H. R. Kricheldorf, 1992, Marcel Dekker

Polymer Chemistry & Physics, 2nd Edition, J. M. G. Cowie, 1991, Blackie.

Introduction to Industrial Polymers, H. Ulrich, 1993, Hanser.

Polymer Physics, U. Gedde, 1995, Chapman & Hall.

Supramolekulare Polymere

Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 4363.

Molekulargewichte

Ein typisches Polymer hat kein einheitliches Molekulargewicht. Vielmehr gibt es eine Spannbreite von Werten, manchmal über mehrere Größenordnungen. Stattdessen wird ein Durchschnittswert angegeben, aber welcher?

BEISPIEL

Stellen Sie sich eine Polymerprobe mit gleicher Anzahl zweier Moleküle vor, eines mit 1000 Dalton, das andere mit 1.000.000 Dalton. Eine Größe, die zahlenmittlere Molmasse, M_n , wird mittels des Durchschnitts der Molmassen (500.500) berechnet. Klingt vernünftig!

Schauen Sie sich allerdings die Massen an. In 100 g des Polymers sind 99,9 g des Moleküls mit höherer Molmasse und nur 0,1 g des 1000 Dalton Materials. Der Durchschnitt sollte doch also mehr bei einer Million liegen! (d.h. also die gewichtsmittlere Molmasse, M_w , denn 0,1 g sollten die Polymereigenschaften nicht groß beeinflussen)

Anders ausgedrückt, M_n ist das durchschnittliche Molekulargewicht eines beliebigen, zufällig ausgewählten *Moleküls* aus der Probe. M_w ist das durchschnittliche Gewicht des Moleküls in dem ein beliebiges, zufällig ausgewähltes *Monomer* anzutreffen ist.

Sowohl M_n als auch M_w sind wichtige Angaben für eine Polymerprobe. Es gibt verschiedene Wege, das Molekulargewicht von Polymeren experimentell zu bestimmen. Die meisten liefern nur einen Wert, der in Bezug zu M_n oder M_w oder einer anderen Größe steht. Die Polydispersität M_w/M_n eines Polymers ist ein Maß dafür, wie breit die Verteilung der Molekulargewichte einer Probe ist. Eine Polydispersität von 1,0 zeigt an, dass alle Moleküle das gleiche Molekulargewicht haben. Eine statistische Polymerisation liefert für gewöhnlich Polydispersitäten von 1,8 bis 2,0. Ein viel höherer Wert deutet darauf auf Inhomogenität der Probe hin (Katalysatorstärke, Flüssig-Fest Grenzflächen, Temperatur, etc.).

$M_n = \sum N_i M_i / \sum N_i$, wobei N_i die Anzahl von Molekülen mit Masse M_i ist.

$$M_w = \sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i$$

Beispiel – 20 Einheiten von Molekülen mit Gewicht 4, 40, und 400.

	Anzahl (N)	Gewicht (M)	NM	NM ²
	20	4	80	320
	20	40	800	32000
	20	400	8000	3.200.000
Summe	60	444	8880	3.232.320

$$M_n = \frac{8880}{60} = 148$$

$$M_w = \frac{3232320}{8880} = 364$$

$$\text{Polydispersität} = \frac{364}{148} = 2,45$$

M_n verändert sich stark bei Materialien niedrigen Molekulargewichts

M_w verändert sich stark bei Materialien hohen Molekulargewichts

Einige Eigenschaften wie Funktionalitäten und Endgruppen korrelieren am besten mit M_n , andere wie Viskosität mit M_w .