

Protokoll – Praktikum Makromolekulare Chemie

Radikalische Polymerisation

Aufgabenstellung:

Ziel dieses Versuchs ist es den Einfluss eines Molekulargewichtsreglers auf die Polymerisation von Methylmethacrylat zu untersuchen.

Anhand der Polymerisation von Styrol soll die „kontrolliert“ radikalische Polymerisation kennengelernt werden. Sie führt unter bestimmten Bedingungen zu kontrollierbaren Molekulargewichten und engen Molmassenverteilungen.

Grundlagen:

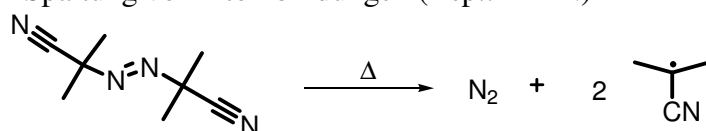
Freie radikalische Polymerisation

Die radikalische Polymerisation ist die am besten untersuchte Art der Polymerisation. Sie ist am vielfältigen Einsatz in der Industrie zu erkennen. Aufgrund der Vielzahl von möglichen verwendbaren Monomeren, der relativ einfachen Verarbeitbarkeit und natürlich des breiten Anwendungsbereiches erlangt die radikalische Polymerisation ihre hohe Bedeutung.

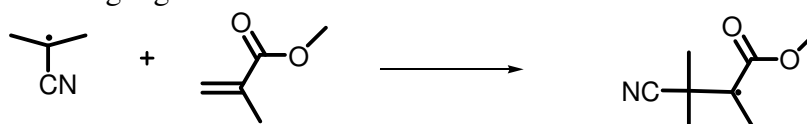
Die radikalische Polymerisation ist eine typische Kettenreaktion und läuft über drei separate Schritte ab:

1. Initiierung: Die Bildung eines freien Radikals durch Initiatoren ermöglicht das Starten der Polymerisation. Das freie Radikal kann auf verschiedenen Wegen erzeugt werden:

- Spaltung von Atombindungen (Bsp.: AIBN)



- Übertragung der Radikalfunktion auf das erste Monomer:

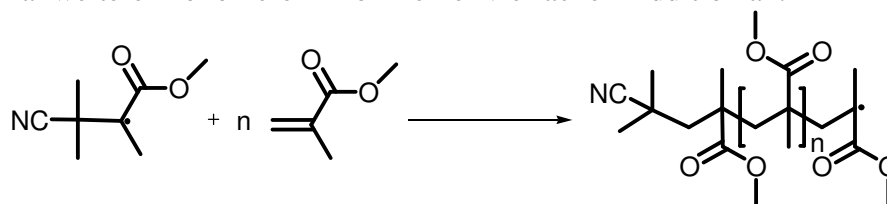


- Radikale durch Redoxprozesse

- Photoinitiiierung

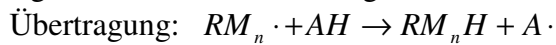
- Radikalbildung bei der thermischen Polymerisation

2. Propagierung: Bei der Wachstumsreaktion lagert das bei der Startreaktion gebildete Radikal weitere Monomere in Form einer vielfachen Addition an.



3. Terminierung: Die Deaktivierung des aktiven Kettenendes des Polymers stoppt das Polymerwachstum. Der Abbruch kann sowohl durch Rekombination, durch Disproportionierung, als auch durch Übertragungsreaktionen mit dem Lösungsmittel, Initiator, Monomer und Polymer erfolgen.

Eine Möglichkeit die Molmasse der Polymere während der Reaktion zu kontrollieren besteht darin, Regulatoren (AH) zu verwenden. Im Fall dieses Versuchs ist das Übertragungsreagenz das Mercaptoethanol, das der Reaktion in sehr geringen Mengen zugesetzt wird. Das Übertragungsreagenz arbeitet nun nach folgendem Schema:



Geht man nun davon aus, dass der Einfluss des Übertragungsreagenzes so groß ist, dass er die Reaktion dominiert, und die anderen Übertragungsreaktionen konstant sind, lässt sich folgender Zusammenhang finden:

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{P_{n,0}} + C_{AH} \cdot \frac{[AH]}{[M]}$$

Die Übertragungskonstante von Mercaptoethanol kann nun graphisch ermittelt werden, indem man die Polymerisation bei konstanten Bedingungen mit verschiedenen Konzentrationen an Übertragungsreagenz durchführt und den reziproken zahlengemittelten Polymerisationsgrad bei verschiedenen Regulatorkonzentrationen gegen den Quotienten aus Übertragungsreagenzkonzentration und Monomerkonzentration aufträgt. Der Anstieg der Geraden gibt nun die Übertragungskonstante preis.

Kontrolliert radikalische Polymerisation:

Um die hohe Reaktivität und die geringe Selektivität der freien radikalischen Polymerisation und damit verbundene Nebenreaktionen zu kontrollieren, bedient man sich oft der kontrollierten radikalischen Polymerisation. Die reaktiven Kettenenden werden hierbei mit bestimmten Molekülen (z.B. TEMPO) in „schlafende“ Spezies umgewandelt, wodurch die Konzentration von reaktiven Kettenenden erheblich gesenkt wird und Nebenreaktionen unterdrückt werden. Es lassen sich mit dieser Methode Polymere mit definierten Molmassen und engen Molmassenverteilungen herstellen.

Charakteristika: - Initiierung sehr schnell und annähernd gleichzeitig (bezogen auf Gesamtlebenszeit der Ketten)

$$- M_n = \frac{[Monomer]}{[Initiator]} \cdot \text{Umsatz}$$

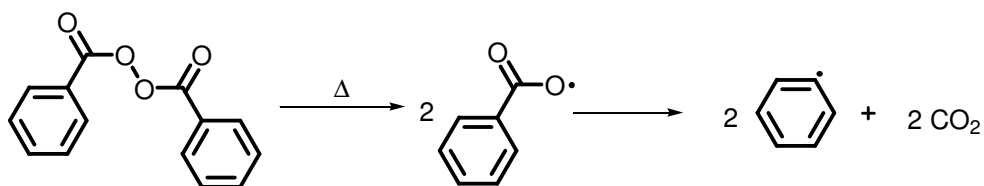
- Kettenwachstum stoppt, wenn Monomer verbraucht ist und startet erneut, bei weiterer Monomerzugabe

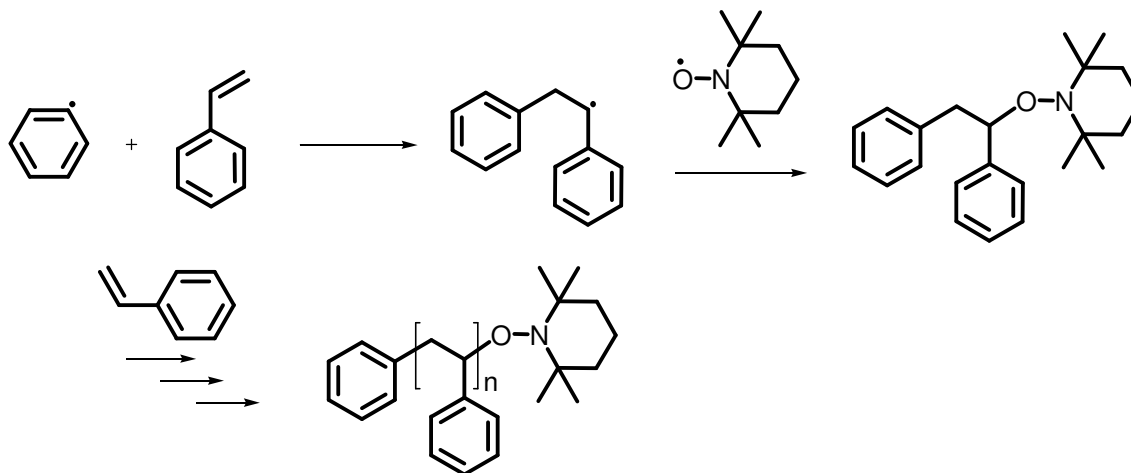
- Molmasse folgt der Poissonverteilung (gleichzeitige Initiierung, kein Abbruch, alle Wachstumsreaktionen mit gleicher Wahrscheinlichkeit)

Methoden werden nach dem Terminierungsreagenz unterschieden:

- Atom Transfer Radical Polymerisation (ATRP)
- Reversible Addition Fragmentation Polymerisation (RAFT)
- Nitroxid Mediated Radical Polymerisation (NMRP)

Mechanismus der TEMPO Methode:





Durchführung:

Methylmethacrylat	M = 100,12 g/mol
	$\rho = 0,93 \text{ g/cm}^3$
Mercaptoethanol	M = 78,13 g/mol
	$\rho = 1,14 \text{ g/cm}^3$
TEMPO	M = 156,25 g/mol
Dibenzoylperoxid	M = 242,23 g/mol
AIBN	M = 164,12 g/mol
Styrol	M = 104,15 g/mol
	$\rho = 0,91 \text{ g/cm}^3$

Bestimmung der Übertragungskonstante von Mercaptoethanol:

In einem Becherglas werden 50 mg (0,3 mmol) AIBN eingewogen und in 50 mL frisch destilliertem Methylmethacrylat (46,5 g MMA = 0,464 mol) gelöst. Man füllt 5 Reagenzgläser mit je 10 mL (93,6 mmol) dieser Methylmethacrylatlösung (enthält 0,1 Gew.-% AIBN) und gibt anschließend den Regler Mercaptoethanol in verschiedenen Anteilen hinzu. Eines der Reagenzgläser dient als Vergleichsprobe.

Zugabe des Mercaptoethanols:

Anteil an EtSH in mol% bezogen auf 10 mL MMA	Volumen EtSH in mL
0,1	0,0064
0,5	0,0318
1,0	0,0636
2,0	0,1272

Die Proben werden je eine halbe Stunde mit Argon gespült und anschließend für 2 Stunden zur Polymerisation bei 50 °C getempert. Nach 2 h werden die Reagenzgläser aus dem Thermostaten entfernt und das Polymer in je 30 mL THF gelöst und anschließend in 300 mL n-Heptan gefällt. Dieser Vorgang wird ein weiteres Mal wiederholt, dann saugt man ab und trocknet bei 50 °C im Vakuumtrockenschrank.

Von allen Proben wird die zahlengemittelte Molmasse in THF bei 20 °C mittels GPC bestimmt. Die Übertragungskonstante von Mercaptoethanol erhält man nun durch Auftragung von $1/P$ gegen das Molverhältnis des Mercaptoethanols und des Methylmethacrylats und an-

schließendem Bestimmen des Anstieges der Geraden. In einem zweiten Diagramm wird Umsatz gegen $[AH]/[M]$ aufgetragen. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ändert sich in der Regel bei einer Kettenübertragung nicht.

Kontrollierte Radikalische Polymerisation:

In einem 25 mL Rundkolben werden 0,75 mmol (0,182 g) Dibenzoylperoxid und 0,99 mmol (0,154 g) TEMPO eingewogen. Zu diesem Gemisch gibt man 5 mL frisch destilliertes Styrol verschließt mit einem Septum und leitet 30 min Argon hindurch.

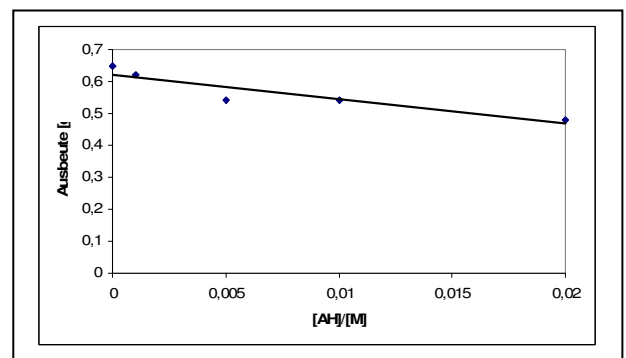
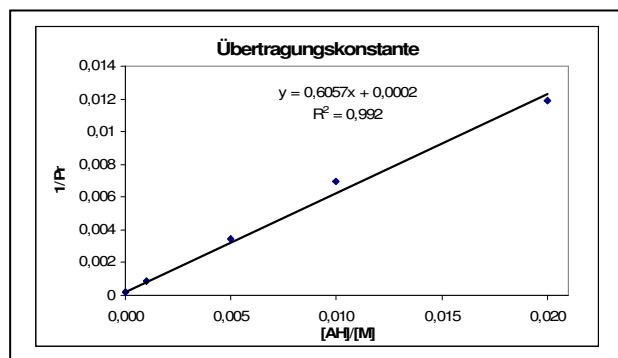
Das Reaktionsgemisch wird nun für 4 h bei 130 °C erhitzt. Das Gemisch wird in wenig THF verdünnt und das Polymer in Pentan oder Methanol gefällt (THF:Methanol 1:6). Dieser Vorgang wird ein weiteres Mal wiederholt, bevor das Polymer im Vakuumtrockenschrank getrocknet wird.

Ergebnisse / Auswertung:

Bestimmung der Übertragungskonstante von Mercaptoethanol:

Nach der Bestimmung der Molmassen und Molmassenverteilungen mittels GPC ergeben sich für die fünf Proben folgende Ergebnisse:

Probe	c(AH)	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D	P $M_n/m(\text{MMA})$	Ausbeute [g]
1	0 %	480800	889800	1,9	4800	0,65
2	0,1 %	113500	232200	2,1	1130	0,62
3	0,5 %	29100	55900	1,9	290	0,54
4	1 %	14300	25800	1,8	140	0,54
5	2 %	8400	14400	1,7	80	0,48



Aus Diagramm 1 ergibt sich eine Übertragungskonstante für das Übertragungsreagenz von:

$$C_{AH} = 0,606$$

Im zweiten Diagramm wurde die Ausbeute gegen die Überträgerkonzentration aufgetragen. Im Normalfall ist die Polymerisationsgeschwindigkeit unabhängig vom Übertragungsreagenz und dessen Konzentration. Man sollte eine Gerade mit dem Anstieg 0 erhalten.

Es zeigt sich bei den von uns erhaltenen Ergebnissen ein gewisser Trend, dass, je höher die Überträgerkonzentration wird, die Ausbeute in der gleichen Reaktionszeit sinkt. Zu erklären ist dieses Verhalten durch den geringer werdenden Polymerisationsgrad. Der Polymerisationsgrad bedingt die Größe der entstehenden Polymere, zuerst große Teilchen bei geringer

Überträgerkonzentration bis hin zu einem feinen Pulver bei hohen Konzentrationen an Überträger. Das Problem besteht nun darin, dass das feine Pulver beim Waschen und Absaugen in der Fritte zurückbleibt und nicht rückstandslos überführt werden kann.

Kontrollierte Radikalische Polymerisation:

Für die kontrollierte radikalische Polymerisation von Polystyrol nach der TEMPO-Methode ergeben sich folgende Werte:

$$\begin{array}{ll} M_n = 2140 \text{ g/mol} & \rightarrow P_n = 21 \\ M_w = 2480 \text{ g/mol} & \\ D = 1,2 & \end{array}$$

Diese Werte wurden mittels Gelpermeationschromatographie ermittelt. Der Wert für die Polydispersität liegt mit $D = 1,2$ im erwarteten Bereich für eine kontrolliert-radikalische Polymerisation ($D = 1,1 - 1,2$).