

Protokoll – Praktikum Makromolekulare Chemie

Anionische Polymerisation (Korrektur)

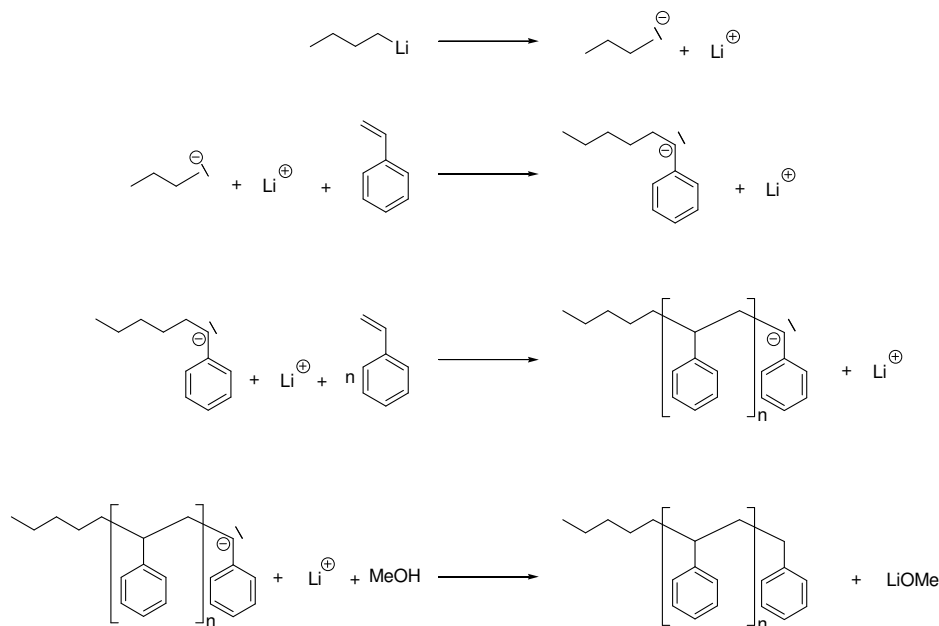
Aufgabenstellung:

Durch anionische Polymerisation soll Polystyrol definierter Molmasse hergestellt werden. Dabei soll die Molmassenverteilung sehr eng sein. Der lebende Charakter der wachsenden Spezies während der Reaktion wird durch Gelpermeationschromatographie nachgewiesen.

Grundlagen:

Die anionische Polymerisation ist eine Art der Kettenwachstumsreaktion. Dabei ist die wachsende Spezies je nach Initiierung entweder ein Carbanion oder ein Radikalanion. Diese geladenen Teilchen bleiben auch nach dem vollständigen Verbrauch an Monomer reaktiv und können die Polymerisation bei erneuter Monomerzugabe fortsetzen, da eine Kettenreaktion ohne Neben- oder Abbruchreaktionen stattfindet. Vorteil dieser „lebenden“ Polymerisation (nach Szwarc, 1956) ist eine sehr enge Molmassenverteilung. Die enge Molmassenverteilung wird dadurch erreicht, dass der Initiierungsschritt mit deutlich höherer Reaktionsgeschwindigkeit als das Kettenwachstum abläuft und somit alle wachsenden Ketten gleichzeitig gestartet werden. Durch die gewählte Initiatormenge kann man die Molmasse der entstehenden Polymere bestimmen.

Die ablaufenden Reaktionen für das untersuchte System sind im Folgenden dargestellt:



Durchführung:

Die Polymerisation unter Anwendung des anionischen Mechanismus ist sehr empfindlich gegenüber Verunreinigungen jeglicher Art im Reaktionssystem. Aus diesem Grund werden an das Reaktionssystem höchste Anforderungen gestellt. Grundsätzlich muss unter Argonatmosphäre gearbeitet werden, mit Argon höchster Reinheit.

Aufarbeitung der Lösungsmittel:

Das THF wird zunächst über KOH und anschließend mit Lithiumaluminiumhydrid unter Argon getrocknet (am besten über Nacht).

Arbeitsschritte:

Die Polymerisationsapparatur wird durch abwechselndes Ausheizen bei 200°C im Vakuum und Spülen mit Argon gereinigt und von Wasserspuren befreit. Diese Prozedur wird 3-mal wiederholt, bis das angelegte Vakuum bei ca. $5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ stabil bleibt.

Im Folgenden werden 100 mL trockenes THF, sowie 1 mL Styrol und 2 mL BuLi in den Kolben der Apparatur überführt. Um das System auch weiterhin frei von Verunreinigungen zu halten, wird die Lösungsmittelüberführung mit Spritzen und Kanülen unter Argonatmosphäre durchgeführt. Ist das Lösungsmittel wirklich sauber, kann man eine orange, bis blutrote Färbung des „lebenden“ Systems erkennen. Diese Färbung entsteht durch das sich bildende Styrol-Anion. Dabei dient das Styrol als „Indikator“, welcher anzeigt, ob das Lösungsmittel frei von Verunreinigungen ist.

Anschließend wird das Lösungsmittel in den zweiten Kolben durch Kondensation überführt. Der zweite Kolben ist dabei auf -78°C gekühlt und wird während der anschließenden Reaktion bei dieser Temperatur gehalten. Nun gibt man mit einer Mikrospritze die berechnete Initiatormenge dazu. Die Initiierung erfolgt unter Argonatmosphäre. Es werden 905 μL einer 2 molaren Lösung von BuLi in Cyclohexan eingespritzt. Starkes Rühren stellt eine schnelle Gleichverteilung des Initiators sicher. Zuletzt erfolgt die Zugabe der 4 mL Styrol aus dem Messfinger.

Nach ca. 1/2 h wird der Polymerlösung über eine Spritze eine Probe entnommen, um die erreichte Molmasse und Molekulargewichtsverteilung zu ermitteln.

Anschließend gibt man weitere 4 mL Monomer hinzu und rührt eine weitere 1/2 Stunde. Der Abbruch der Reaktion erfolgt durch Zugabe von Methanol. Die Fällung des Polymers erfolgt unter Rühren in Methanol.

Berechnung der Initiatormenge:

$$\underline{\underline{n_I}} = \frac{m_{\text{Monomer}}}{M_{\text{Polymer}}} = \frac{V \cdot \rho}{2000 \text{ g/mol}} = \frac{4 \text{ cm}^3 \cdot 0,905 \text{ g/cm}^3}{2000 \text{ g/mol}} = \underline{\underline{1,809 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}}$$

für eine 2 molare BuLi-Lösung ergibt sich somit: $\underline{\underline{V_I = 0,905 \text{ mL}}}$

Ergebnisse / Auswertung:

Bei der Zugabe des Styrols in den ersten Kolben, in dem THF und Initiator vorgelegt sind, kam es anfänglich zu einer orange-gefärbten Lösung. Doch nach einigen Sekunden setzte eine Entfärbung ein. Dies ist ein Zeichen dafür, dass das Lösungsmittel nicht komplett wasserfrei ist. Zunächst soll das BuLi mit den gegebenenfalls noch vorhandenen Wassermengen reagieren und diese somit aus dem Lösungsmittel entfernen. Durch das zugegebene Styrol wird angezeigt, ob das Lösungsmittel trocken ist oder nicht. Da es zu keiner orangen Färbung bzw. zu einer schnellen Entfärbung kommt, sind im Lösungsmittel noch erhebliche Wassermengen vorhanden. Auch nach einer weiteren Zugabe von Initiator zeigt sich die gewünschte Färbung von Styrol-Anionen nicht. Nachdem insgesamt 9 mL n-BuLi zugegeben waren, wurde die Reaktion abgebrochen.

Normalerweise würde nun das Lösungsmittel durch Erhitzen und anschließender Kondensation in den Reaktionskolben überführt werden. Die eingesetzten Mengen an Initiator und Styrol blieben dabei zurück und nur das reine, trockene Lösungsmittel geht über.

Für die auf den Versuch folgende Untersuchung der Molmassen und Molekulargewichtsverteilungen mittels GPC werden andere Proben benutzt. Diese waren mit „Gruppe 0“ beschriftet. Folgende Ergebnisse wurden dabei erhalten:

Probe	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D	P_n
1. Block	13480	39500	2,9	129
Gesamt	30980	350700	11,3	297

$$P_n = \frac{M_n}{m(\text{Styrol})}$$

Die ermittelten Molmassen liegen deutlich über den erwarteten von 2000 g/mol für den 1. Block und 4000 g/mol für das Gesamtpolymer (siehe Berechnung der Initiatormenge). Über die eigentlich Polymerisation kann keine Aussage getroffen werden, doch sollte davon ausgegangen werden, dass die Polymerisation unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wurde, wie in der Versuchsanleitung angegeben.

Für das Gesamtpolymer erkennt man anhand des Chromatogramms, dass nach der zweiten Monomerzugabe nicht alle Ketten weiter gewachsen sind. So tritt eine Bande bei dem Elutionsvolumen auf, bei der der erste Block die Säule verlässt und eine zweite bei geringerem Elutionsvolumen und somit höherer Molmasse.

Auffällig ist, dass die Polydispersität in beiden Versuchen für eine lebende anionische Polymerisation deutlich zu hoch ist. Man erwartet für diese Art der Polymerisation Werte im Bereich 1,1-1,2. Gründe hierfür sind in der Reinheit der Edukte, Lösungsmittel und Apparatur, sowie in der Versuchsdurchführung zu suchen. Im Elugramm für das Gesamtpolymer sind im Kurvenverlauf zwei Maxima zu erkennen (1. Block + Gesamtpolymer), wodurch sich eine sehr breite Bande ergibt. Da die Bandenbreite in Zusammenhang mit der Polydispersität steht, kommt der hohe Wert (PD = 11,3) zu Stande.