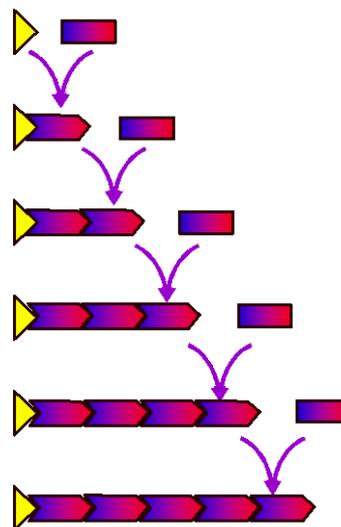


4 Synthese von Makromolekülen durch Polyreaktionen

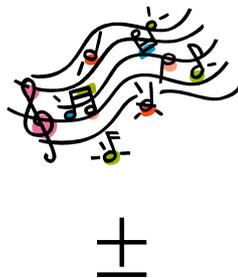
Polyreaktion nennt man allgemein jede Reaktion, bei der aus niedermolekularen Verbindungen hochmolekulare gebildet werden. Dabei entstehen aus Monomeren Polymere. ! Fälschlich wird auch oft die nur für eine bestimmte Art von Polyreaktionen gültige Bezeichnung „Polymerisation als allgemeiner Ausdruck für Polyreaktionen benutzt. !

Synthetische makromolekulare Stoffe werden meistens durch Kettenreaktionen hergestellt. Bei einer Kettenreaktion wiederholen sich immer wieder gleichartige Reaktionsschritte. Dabei reagiert ein reaktives Molekül mit einem anderen, wobei ein größeres Molekül erhalten wird, das aber selbst wieder reaktiv ist. Die verfügbaren Monomeren werden dabei in der Regel weitgehend wahllos eingebaut. Das Polymere wächst dabei Einheit um Einheit. Entscheidend ist, dass die reaktive Funktion von dem Kettenende auf ein zunächst noch inaktives Molekül übertragen wird und dieses damit an das Kettenende gebunden wird. Das läuft ungefähr so, wie beim Staffetenlauf der Stab an den nächsten Läufer übergeben wird.



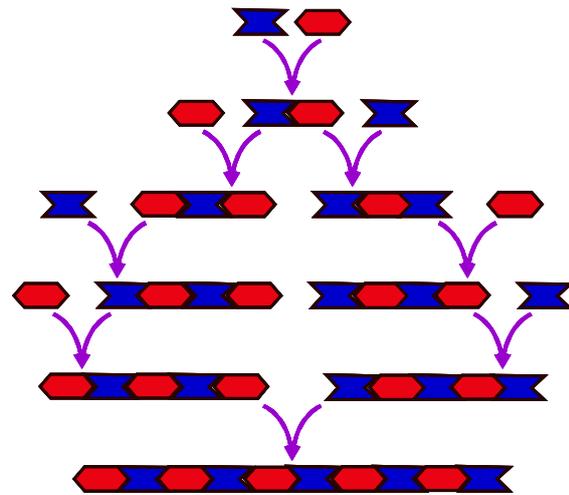
Kettenreaktion schematisch

Ein anderes Bild wären eine Schar von Ballett-Tänzerinnen, die zuerst ihre Hände am Körper angelegt halten, wenn die Musik einsetzt, die Arme strecken und ihre Nachbarinnen an den Händen fassen und so eine Kette bilden.



Die komplizierten Biopolymeren werden in der Natur dagegen schrittweise synthetisiert. Dabei wird in einem Schritt nach dem anderen jeweils ein ausgewählter Molekülbaustein an die wachsende Kette angefügt. Dazu werden ganz bestimmte Werkzeuge (Enzyme) eingesetzt, die durch Informationsmoleküle (z.B. Polynukleinsäuren) gesteuert werden.

Die einfache Art von Reaktionen schrittweisen Reaktionen bezeichnet man auch als „Stufenreaktion“. Auch technische Polyreaktionen können nach einem solchen Schema verlaufen, wobei aber der Einbau verschiedener Monomere nicht selektiv gesteuert sondern statistisch erfolgt. Bei einer Stufenreaktion können Monomere auch direkt miteinander reagieren und es sind nicht nur die Enden der gerade wachsenden Ketten reaktiv. Auf diese Weise entstehen zunächst mehrgliedrige Bausteine, die miteinander zu längeren Ketten reagieren.



Stufenreaktion schematisch

4.1 Polymerisation Kettenreaktionen

Bei der Polymerisation im engeren und eigentlichen Sinn werden Monomere verbunden, die eine reaktive Doppelbindung oder einen reaktiven Ring im Molekül enthalten.

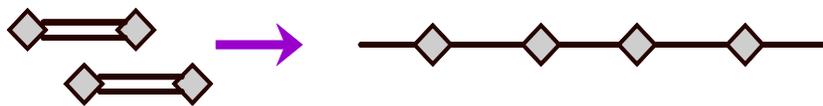


Abbildung 1: Schema der Polymerisation einer Verbindung mit Doppelbindung

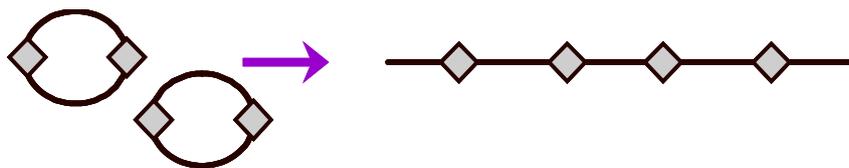


Abbildung 2: Schema der Polymerisation einer Ring-Verbindung

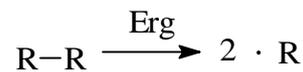
Je nach Art der Aktivierung der Doppelbindung unterscheiden wir zwischen radikalischen und ionischen Polymerisationen.

Meistens muss durch eine Vorreaktion zunächst ein reaktives Initiator-molekül gebildet werden. Dieses ist entweder ein Radikal oder ein reaktives Ion. Das Initiator-molekül reagiert anschließend mit einem Monomeren (eigentlicher Initiierungsschritt) und erzeugt den Beginn einer Molekülkette mit einem reaktiven Ende.

4.1.1 Radikalische Polymerisation

4.1.1.1 Initiierung

Moleküle, die ungepaarte Elektronen enthalten, nennt man **Radikale**, weil die ungepaarten Elektronen sehr leicht mit anderen Radikalen oder Verbindungen mit Elektronenüberschuss reagieren können. Die meisten praktisch wichtigen Polymerisationen verlaufen nach einem radikalischen Mechanismus, bei dem in der Vorreaktion reaktive Radikale gebildet werden.



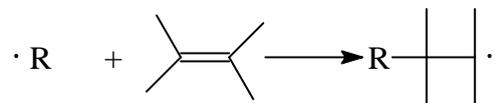
„Erg“ bedeutet Energie-Zufuhr (Wärme oder Strahlung)

Geeignete Radikale können sich aus energiereichen Verbindungen (mit Mehrfachbindungen oder engen Ringen) bilden:

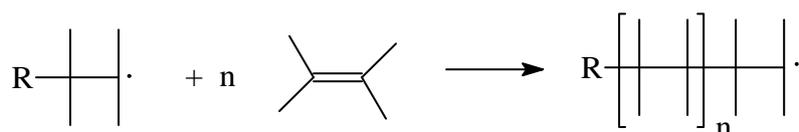
- thermisch
- durch bestimmte chemische Reaktionen (Redox - Reaktionen)
- durch Einwirkung energiereicher Strahlen (radiolytisch)

4.1.1.2 Wachstum

Ein polymerisierbares Monomer, das an ein Radikal addiert wird, bildet an seinem anderen Ende wieder ein neues Radikal:



Dieses kann mit einem weiteren Monermolekül reagieren. Auf diese Weise kann sich die Kettenreaktion fortpflanzen:



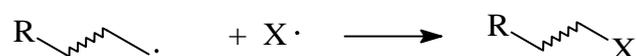
Dasselbe gilt für reaktive Ionen. Durch Addition eines Monomeren an ein Kation wird ein verlängertes Kation gebildet. Ganz analog verläuft auch die anionische Polymerisation.

4.1.1.3 Abbruch

Bei einer radikalischen Polymerisation kann das Kettenwachstum durch eine Reihe verschiedener Reaktionen zu Ende kommen.

4.1.1.3.1 Reaktion mit Initiator- oder Fremdradikal

Die wachsenden Kettenenden können mit anderen Radikalen (z.B. Initiatorradikalen) oder radikalischen Verunreinigungen reagieren, wodurch das Kettenwachstum beendet wird:



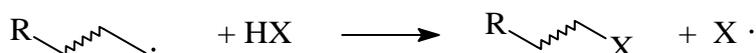
4.1.1.3.2 Rekombination

Zwei Radikalketten reagieren miteinander zu einer einzigen, doppelt so langen Kette (an deren Enden dann jeweils ein Initiatorrest gebunden ist):



4.1.1.3.3 Übertragung durch „Regler“

Eine Radikalkette kann mit einer anderen Verbindung („Regler“ oder „Überträger“) reagieren und von diesem ein Radikalatom (z.B. H-Radikal) abziehen. Die Kette endet dann mit einem zusätzlichen Wasserstoff - Atom und wächst nicht mehr weiter:



Das beteiligte Reglermolekül wird allerdings dadurch seinerseits zum Radikal und kann eine neue Kette starten. Die Polymerisation läuft dann an einer anderen Stelle weiter. Dadurch entsteht eine größere Zahl von Molekülketten, die aber kürzer sind als bei einer Polymerisation in Abwesenheit eines Reglers.

4.1.1.3.4 Disproportionierung

Zwei radikalische Kettenenden können auch in der Weise reagieren, dass ein Kettenende von einem anderen ein Wasserstoff - Radikal abzieht.



Dadurch entsteht ein gesättigtes Molekül, der Wasserstoffspender hat dann am Kettenende einerseits zu wenige Wasserstoffatome, andererseits ein weiteres Radikal. Die beiden Radikale kombinieren zu einem π -Orbital und es bildet sich eine neue Doppelbindung an einem Kettenende aus. Diese könnte wieder initiiert werden, allerdings ist die Wahrscheinlichkeit, dass sie mit einem frischen Initiatorradikal zusammentrifft, relativ gering.

4.1.2 Ionische Polymerisation

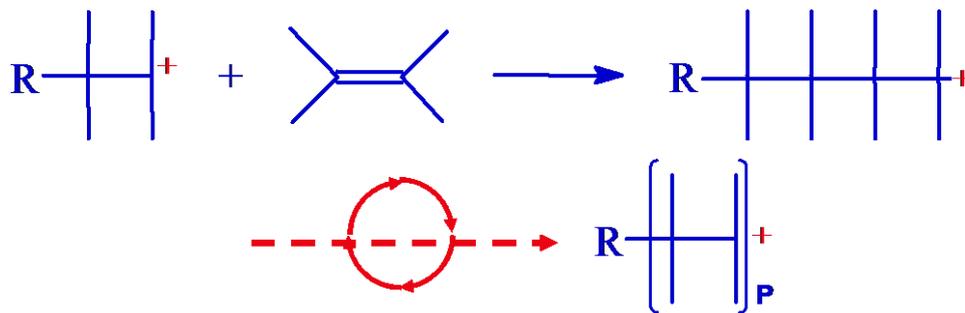
4.1.2.1 Ionisch Initiierung

- anionisch (initiiert durch Anionen, es entstehen Polyanionen)
- kationisch (initiiert durch Kationen, es entstehen Polykationen)

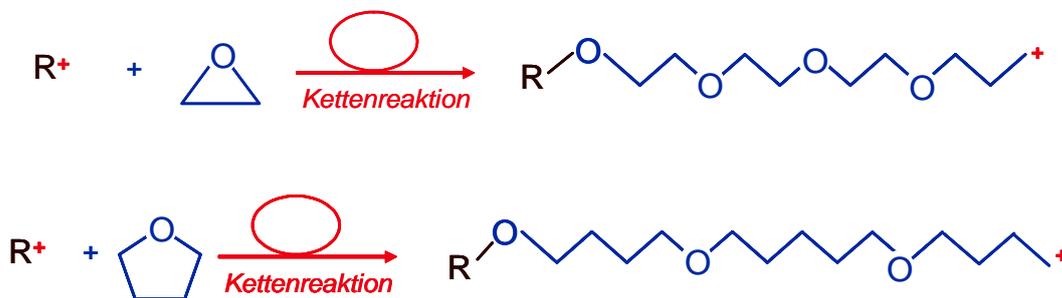
Um eine ionische Polymerisation in Gang zu setzen, braucht man spezielle, besonders reaktive Ionen. Die üblichen stabilen anorganischen Ionen eignen sich dazu nicht.

4.1.2.2 Ionisches Kettenwachstum

Durch die Reaktion eines Ions mit einem Monomer entsteht wieder ein Ion, an das sich wieder Monomer anlagern kann. Dies gilt sowohl für Kationen als auch für Anionen. Beispiel einer kationischen Polymerisation eines Monomeren mit polymerisierbarer Doppelbindung:



In ähnlicher Weise können auch kleine, nicht aromatische, Ringe mit Heteroatomen (z.B. O oder N) ionisch polymerisieren. Polyetherbildung durch ionische, ringöffnende Polymerisation:



Für die ionische Polymerisation gilt allgemein, dass die Ionen in der Regel in Gegenwart von Wasser durch Anlagerung eines Wassermantels ihre Wirksamkeit verlieren. Das hat zur Folge, dass man in Gegenwart von Wasser nicht ionisch polymerisieren kann.

4.1.2.3 Abbruch bei ionischen Polymerisation

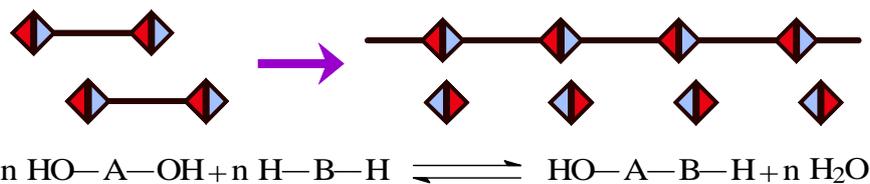
Bei der ionischen Polymerisation treten normalerweise sehr viel seltener Abbruchreaktionen auf, weil alle wachsenden Kettenenden immer dieselbe Ladung tragen. Dadurch stoßen sie einander ab und können nicht miteinander reagieren. Will man die Kettenreaktion stoppen, muss man einen Quencher zufügen, der mit den Ionen reagiert oder deren Ladung einfach abschirmt. In der Regel genügt eine geringe Menge Wasser.

Unter sauberen, wasserfreien Bedingungen bleibt die Ladung am wachsenden Kettenende erhalten und die Ketten wachsen so lange, bis das Monomer aufgebraucht ist. Da aus jedem Initiator-molekül dann eine Kette geworden ist, ist der mittlere Polymerisationsgrad umgekehrt proportional der Initiator-konzentration. Gibt man zu einer Lösung eines solchen Polymers wieder neues Monomer zu, dann wachsen die Kettenmoleküle weiter. Die aufgrund des Monomermangels zum Stillstand gekommene Polymerisation lebt wieder auf. Man spricht in diesem Fall von einer „lebenden Polymerisation“

4.2 **Stufenreaktionen und Polymermodifikation**

4.2.1 **Polykondensation**

Bei einer Kondensationsreaktion verbinden sich zwei Moleküle, die jeweils eine geeignete funktionelle Gruppe besitzen, unter Abspaltung eines anderen, kleinen Moleküls (meistens Wasser).



Die wichtigsten Kondensationsreaktionen sind:

- Veresterung
- Veretherung
- Bildung von Amiden

Reagieren Moleküle miteinander, die mindestens zwei funktionelle Gruppen pro Molekül besitzen, können sich auf diese Weise Makromoleküle bilden. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über diese Polyreaktionen.

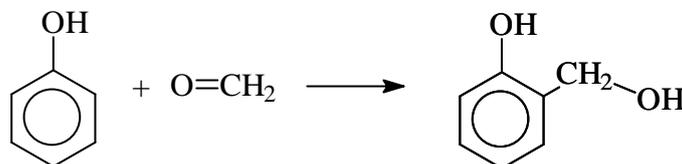
Tabelle 1: Arten von Polykondensationen

reagierende Gruppen		Polymer
Hydroxylgruppe	Carboxylgruppe	Polyester
Aminogruppe	Carboxylgruppe	Polyamid
Hydroxylgruppe	Hydroxylgruppe	Polyether

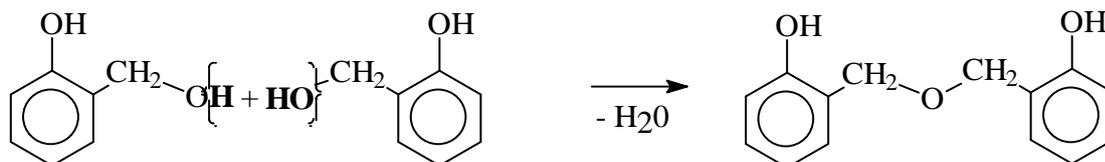
Da bei der Kondensation jeweils neben dem Kondensationsprodukt auch ein Nebenprodukt entsteht, handelt es sich dabei stets um eine Gleichgewichtsreaktion. Um einen hohen Polymerisationsgrad zu erzielen, muss dieses Gleichgewicht zugunsten der Endprodukte verschoben werden. Dies geschieht am besten durch Entfernung des gebildeten niedermolekularen Abspaltungsprodukts.

4.2.1.1 Formaldehydharze

In einer ersten Stufe wird Formaldehyd an eine andere Verbindung (Phenol, Harnstoff oder Melamin) unter Bildung einer Methylolgruppe addiert:

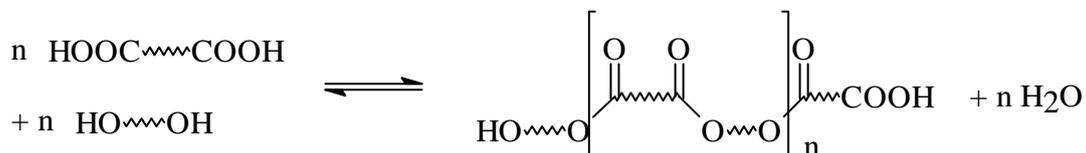


Zwei solcher Verbindungen können dann zu einem Ether kondensieren:



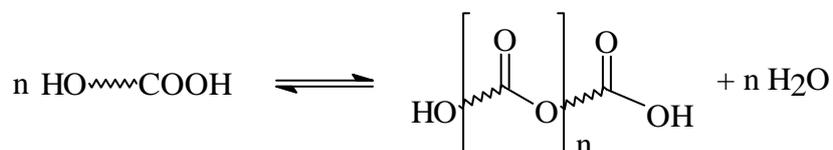
4.2.1.2 Polyester

Reaktion eines mehrwertigen Alkohols mit einer mehrwertigen Säure führt zu Makromolekülen. Ist sowohl die Säure als auch der Alkohol zweiwertig, bilden sich lineare Molekülketten, hat mindestens einer der Ausgangsstoffe eine höhere Funktionalität, bilden sich verzweigte Moleküle, die im Weiteren vernetzen.



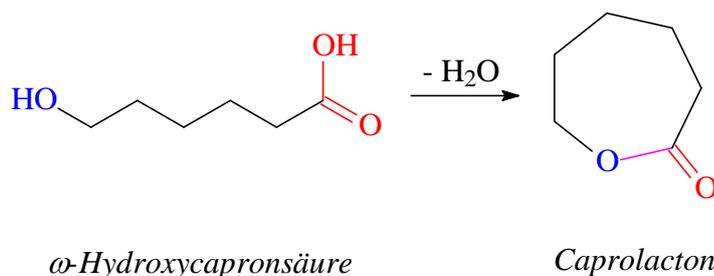
Bei der Veresterung handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion. Um hohe Umsätze zu erreichen, muss das Gleichgewicht in Richtung Endprodukte verschoben werden. Dies kann hier am besten dadurch erreicht werden, dass das entstehende Wasser entfernt (z.B. abdestilliert) wird. Der erreichbare Polymerisationsgrad hängt ebenfalls stark vom Umsatz ab. Nur wenn fast alle reaktiven Gruppen kondensiert sind, bilden sich wirklich lange Molekülketten. Da jede Kette noch zwei reaktive Gruppen besitzt, ergibt die sich mittlere Kettenlänge einfach aus der Zahl der noch vorhandenen reaktiven Gruppen. Findet man in einem 2,2-wertigen System noch zehn Prozent unreaktierter Gruppen, ist der mittlere Polymerisationsgrad nur fünf. Damit möglichst keine unreaktierten Gruppen übrig bleiben, muss daher die Stöchiometrie der reaktiven Gruppen sehr genau stimmen.

Ein anderes Prinzip liegt der Reaktion einer Hydroxysäure zugrunde. Hier kann jedes Molekül mit jedem anderen gleichartigen direkt eine Esterbindung ausbilden:

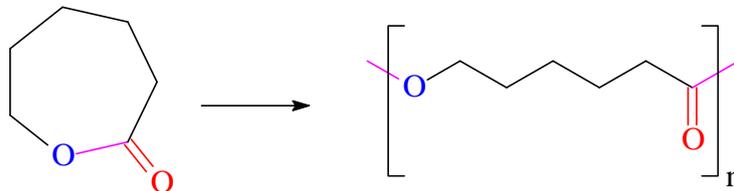


Ein Vorteil dieser Methode liegt darin, dass hier automatisch immer genau so viele Hydroxyl - Gruppen wie Carboxyl - Gruppen im System vorliegen, so dass die Bedingung der Stöchiometrie immer erfüllt ist. In ihrer Struktur unterscheiden sich die beiden Typen von Polyestern dadurch dass im ersteren Fall die Anordnung der Ester-Gruppen in der Kette immer abwechselnd (-CO-O- dann -O-CO-) ist, im zweiten Fall die Estergruppen gleichsinnig orientiert sind (-CO-O- dann -CO-O-).

Eine elegante Methode geht schon von einem kondensierten Monomer aus. Eine ω -Alkansäure kann einen inneren Ester bilden:



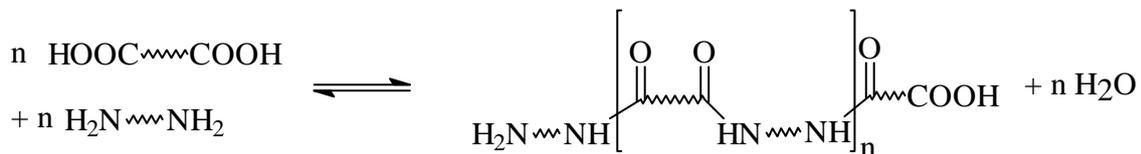
Dieser innere Ester (ein „Lacton“) kann unter geeigneten Bedingungen zu einem Polyester polymerisieren. Dabei dieser Reaktion kein Wasser mehr abgespalten wird ist diese technisch auf einfacher zu führen. Es handelt sich in diesem Fall um eine Polymerisation und keine Polykondensation.



Polyester können also sowohl durch Polykondensation als auch durch Polymerisation hergestellt werden. Dasselbe gilt auch für die anderen Typen von Kondensationspolymeren.

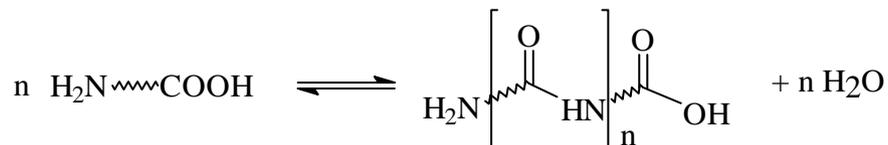
4.2.1.3 Polyamide

Polyamide bilden sich bei Reaktion von mehrwertigen Aminen mit mehrwertigen Alkoholen:



Nach dem typischen Vertreter dieser Polymerengruppe mit alternierender Anordnung der Amidbindungen spricht man hier vom Nylon-Typ.

Alternativ können auch Aminosäuren alleine zu Makromolekülen kondensieren:



Dieser Polyamid-Typ wird Perlon-Typ genannt.

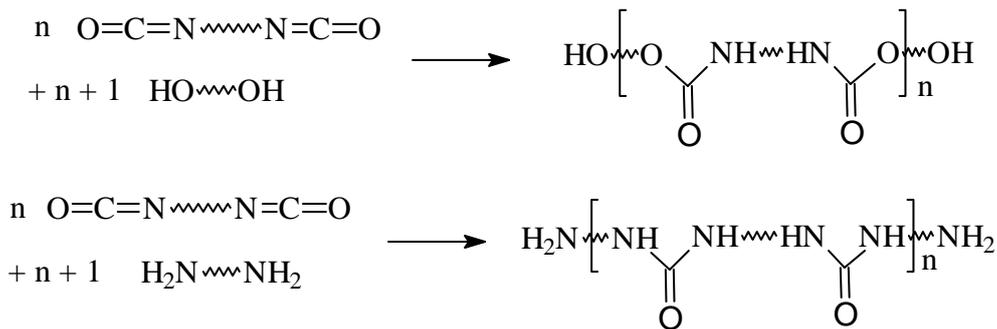
Hinsichtlich des Polymerisationsgrads gilt das auf Seite 7 bei den Polyestern Gesagte.

4.2.1.4 Polyaddition

Bei einer Addition reagieren zwei Moleküle miteinander, ohne dass dabei ein Teil abgespalten wird.

4.2.1.5 Polyurethane und Polyharnstoffe

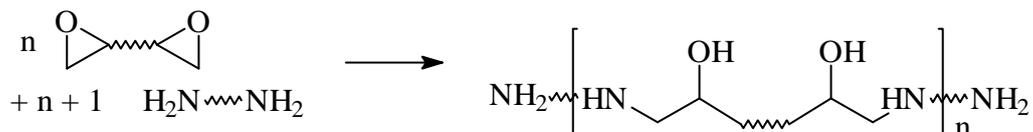
Mehrwerte Isocyanate können mit mehrwertigen Alkoholen zu Polyurethanen und mit mehrwertigen Aminen zu Polyharnstoffen reagieren.



Hierbei handelt es sich nicht um Gleichgewichtsreaktionen, so dass leichter hohe Umsätze und Molmassen erreicht werden können. Allerdings muss auch hier die Bedingung der stöchiometrischen Äquivalenz beachtet werden.

4.2.1.6 Epoxyharze

Verbindungen, in denen Sauerstoff ringförmig an zwei benachbarten Kohlenstoff - Atomen gebunden ist (Epoxyde oder Oxirane), sind sehr reaktiv. Sie können sowohl polymerisieren, als auch an andere Verbindungen wie Alkohole und Amine addieren. Je nach Reaktionspartner bildet sich bei Addition eine Ether-, Ester- oder Imin - Bindung. Die entstehenden Polymeren werden Epoxyharze genannt.

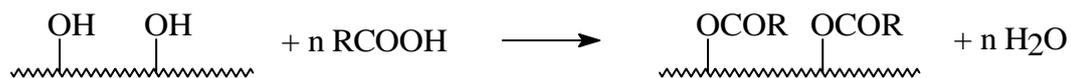


4.3 Polymeranaloge Reaktionen

An Polymeren lassen sich genauso Reaktionen durchführen wie an niedermolekularen Verbindungen. Am besten eignen sich dazu Makromoleküle mit reaktiven Seitengruppen. So können z.B. Hydroxylgruppen mit Säuren, Carboxylgruppen mit Alkoholen verestert werden. Die entstehenden Produkte unterscheiden sich in ihren Eigenschaften wesentlich von den Ausgangspolymeren.

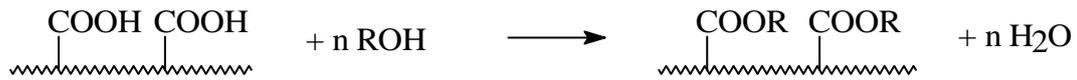
4.3.1 Veresterung

Polyalkohole wie z.B. alle Polysaccharide können mit Säuren, Säureanhydriden oder Säurehalogeniden zu polymeren Estern umgesetzt werden. Man spricht hier aber nicht von Polyestern, sondern von Polymerderivaten (z.B. „Cellulose-Ester“), weil die Esterbindungen nicht das Rückgrat bilden, sondern als Seitengruppen in Erscheinung treten:



Für die Veresterung können nicht nur organische Säuren, sondern auch anorganische Säuren wie Phosphorsäure oder Schwefelsäure benutzt werden.

Umgekehrt können auch organische Polysäuren mit Alkoholen verestert werden:



Da monomere Ester meistens leichter zu polymerisieren sind als Alkohole oder Säuren, stellt man oft zuerst Esterderivate her, die anschließend in Umkehrung der oben gezeigten Reaktionen zur Polysäure oder zum Polyalkohol verseift werden.

4.3.2 Veretherung

Polymere mit Hydroxyl - Seitengruppen können mit aktivierten Alkylverbindungen zu Etherderivaten umgesetzt werden. Dazu eignen sich u.a. Alkylhalogenide und Epoxide. Die Reaktion mit Alkylhalogeniden kann wesentlich begünstigt werden, wenn man in stark alkalischer Lösung arbeitet, in der der Alkohol als Alkoholat vorliegt. Es entsteht dann anorganisches Salz als Nebenprodukt, das ausfällt und das Reaktionsgleichgewicht ganz nach rechts verschiebt:



Die Reaktion mit Epoxiden ist eine Additionsreaktion:

