

2) Thermodynamik von Polymerisationen

Dr. Matthias Hartlieb

mhartlieb@uni-potsdam.de

Lernziele

- Den Einfluss von Enthalpie, Entropie und Temperatur auf Polymerisationsreaktionen verstehen
- Erkennen wie verschiedene strukturelle Parameter eines Monomers (Bindungsenergie, Sterik, Vorhandensein von Ringstrukturen, etc.) Enthalpie und Entropie beeinflussen und anhand der Struktur eines Monomers abschätzen können, ob es polymerisiert oder nicht.
- Lernen was kritische Temperaturen sind, Beispiele für Monomere kennen, die entsprechendes Verhalten zeigen und anhand der Monomerstruktur abschätzen können, welcher kritischen Temperatur es unterliegen könnte.
- In der Lage sein, kritische Temperaturen zu berechnen und deren Realitätsbezug kennen und bewerten können

Inhalte

- Grundlagen Thermodynamik von Polymerisationen
 - Einfluss der Enthalpie
 - Einfluss der Entropie
- Kritische Temperaturen
 - Ceiling Temperature
 - Übung 1: Berechnung von T_c abh. von der Konzentration
 - Übung 2: Experimentelle Bestimmung
 - Floor Temperature
- Zusammenfassung und Fragen

Inhalte

- Grundlagen Thermodynamik von Polymerisationen
 - Einfluss der Enthalpie
 - Einfluss der Entropie
- Kritische Temperaturen
 - Ceiling Temperature
 - Übung 1: Berechnung von T_c abh. von der Konzentration
 - Übung 2: Experimentelle Bestimmung
 - Floor Temperature
- Zusammenfassung und Fragen



- Um zu verstehen und vorhersagen zu können
 - Ob eine Polymerisation abläuft oder nicht
 - Bei welcher Temperatur sie abläuft
 - Zu welchem Grad sie abläuft

Gibbs freie Enthalpie für Polymerisationen

$$\Delta G_P = \Delta H_P - T\Delta S_P$$

/ \

Enthalpie Entropie

- Polymerisation wenn $\Delta G_P < 0$
- Polymerisation wahrscheinlich wenn $\Delta H_P \ll 0$ und/oder $T\Delta S_P \gg 0$
- Auf den folgenden Folien: Einflussgrößen für beide Variablen
- Wichtig: es wird immer das Gleichgewicht betrachtet und nicht der Weg dahin (das ist Kinetik)

Enthalpie (ΔH_P)

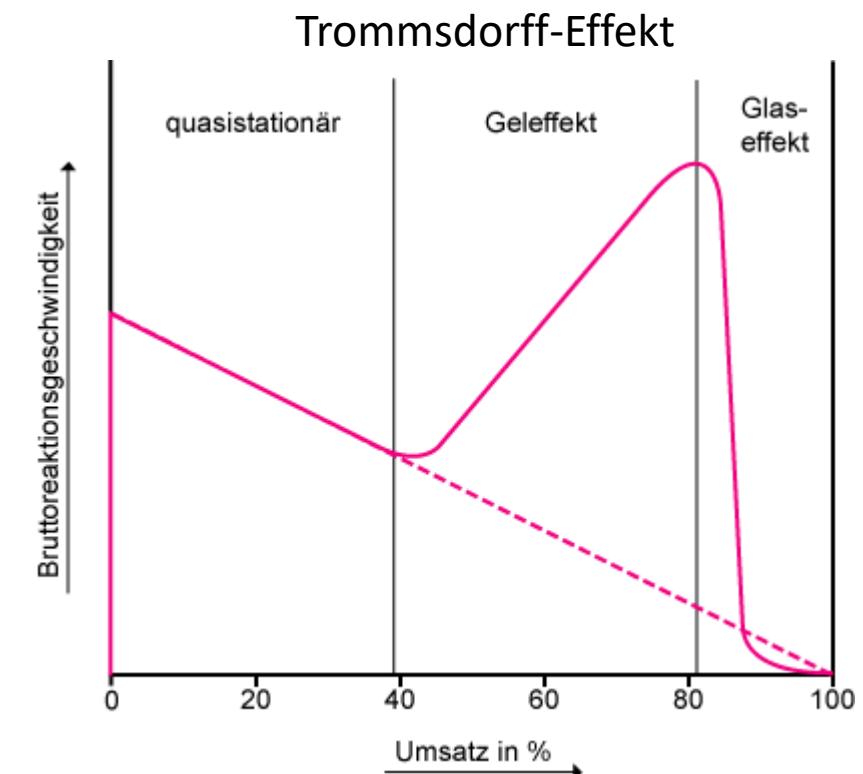
- Die meisten Polymerisationen sind exotherm
 - Kann (besonders im industriellen Umfeld) ein Problem sein
 - Wärme muss schnell und effizient abgeführt werden
 - Siehe Trommsdorff-Effekt (Ansteigende Temperatur führt zu schnellerer Reaktion und zunehmende Viskosität verschlechtert Wärmeabtransport)

- 3 Haupt-Beitragsgrößen

A) Bindungsenergie

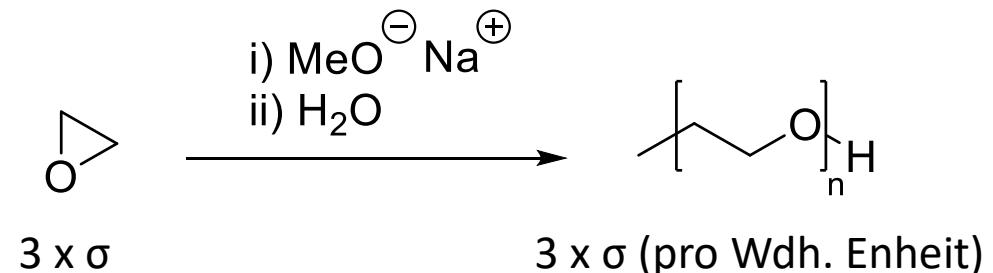
B) Delokalisierung

C) (Ring)-Spannung/Sterik



A) Bindungsenergie II

- Weniger relevant für cyclische Monomere
 - σ -Bindung wird zu σ -Bindung
 - Üblicherweise kein Energiegewinn



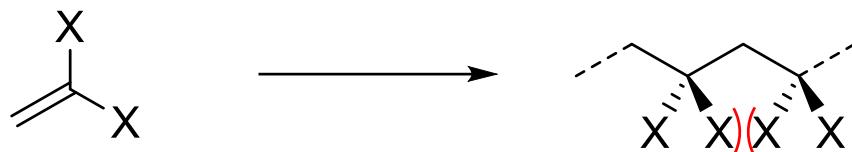
- Zudem zu beachten: Aggregatzustand von Monomer und Polymer
 - Bsp.: gasförmiges Monomer → festes Polymer
 - Verdampfungsenthalpie muss verrechnet werden
 - $\Delta H_{g \rightarrow s} < \Delta H_{l \rightarrow s}$
 - Bsp.: Herstellung eines kristallinen Polymers
 - Schmelzenthalpie muss verrechnet werden
 - $\Delta H_{l \rightarrow s'} < \Delta H_{l \rightarrow s}$
 - Beitrag ist allerdings relativ gering (höher bei Entropie!)

C) (Ring)-Spannung und Sterik

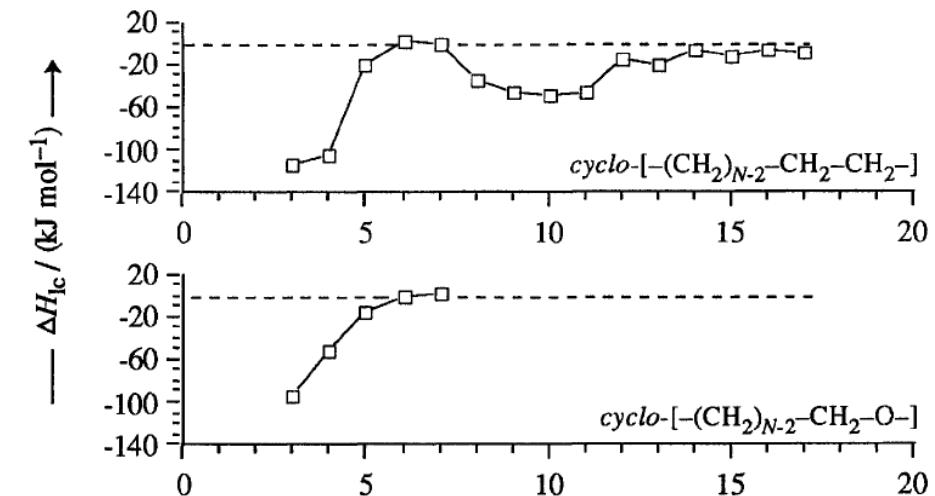
- Ringspannung bei cyclischen Monomeren
 - Bindungswinkel in kleinen Ringen ungünstig
 - 60° in Cyclopropan
 - $111,5^\circ$ in n-Propan
 - Ähnlicher Effekt bei Ethylenoxid



- Sterik
 - Sterische Wechselwirkungen im Polymer
 - Bsp.: Propen vs. Isobuten

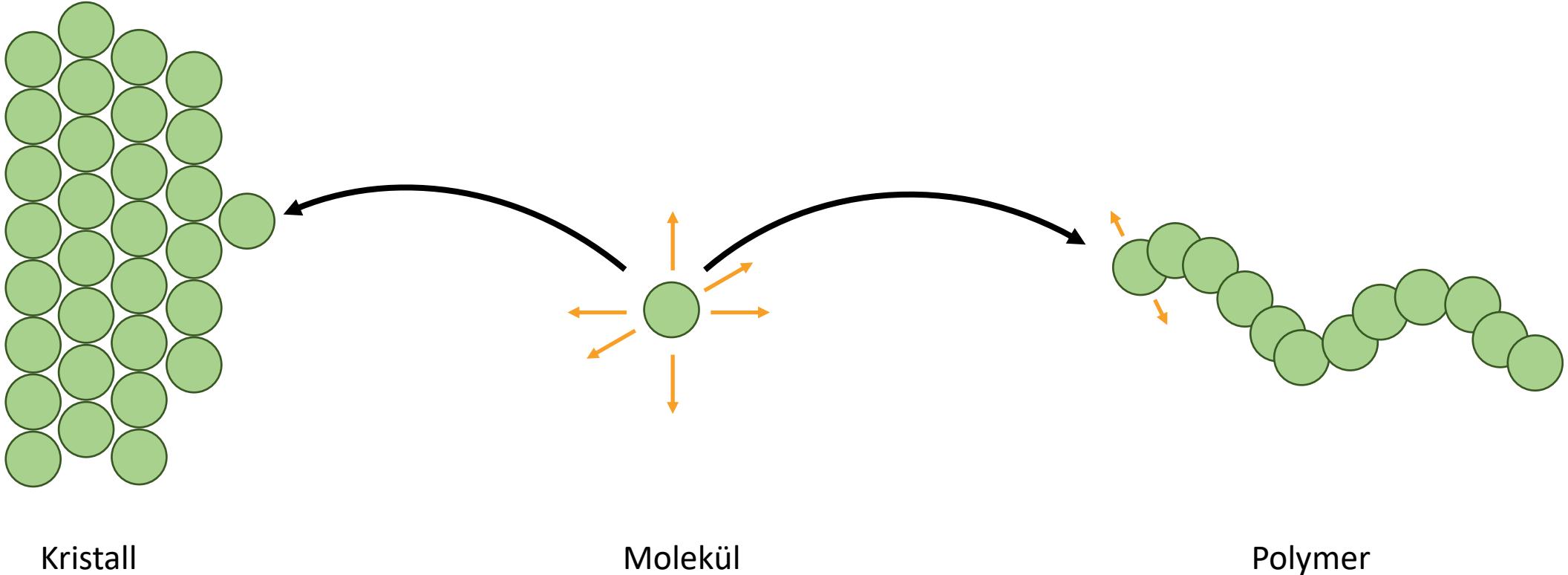


- Andere Einflussgrößen: H-Brücken oder Dipol-Dipol WW zwischen Monomer und Polymer



Hans-Georg Elias, **Macromolecules**, 6. Auflage, 2005

Entropie am Beispiel der Kristallisation



Entropie ΔS

- Im Detail könnte man alle Freiheitsgrade und Faktoren einzeln betrachten
 - Translation, externe und interne Rotation, Schwingung, Verdampfungs- und Schmelzentropie
 - Aggregatzustand wichtig
 - Wie bei Enthalpie: Verdampfungs- und -Schmelzentropie
 - Beispiel: 1-Buten

Aggregatzustand Monomer	Aggregatzustand Polymer	ΔS (J/K mol)
g	s'	-213
g	s	-190
l	s'	-141
l	s	-104

Hans-Georg Elias, **Macromolecules**, 6. Auflage, 2005

- Sterik enorm wichtig!

Inhalte

- Grundlagen Thermodynamik von Polymerisationen
 - Einfluss der Enthalpie
 - Einfluss der Entropie
- Kritische Temperaturen
 - Ceiling Temperature
 - Übung 1: Berechnung von T_c abh. von der Konzentration
 - Übung 2: Experimentelle Bestimmung
 - Floor Temperature
- Zusammenfassung und Fragen

Thermodynamik in Polymerisationen

$$\Delta G_P = \Delta H_P - T\Delta S_P$$

- Untersuchung von Gleichgewichten

- A) Stufenwachstum $A + B \rightleftharpoons \dots A-B-A-B-A-B-A-B\dots$

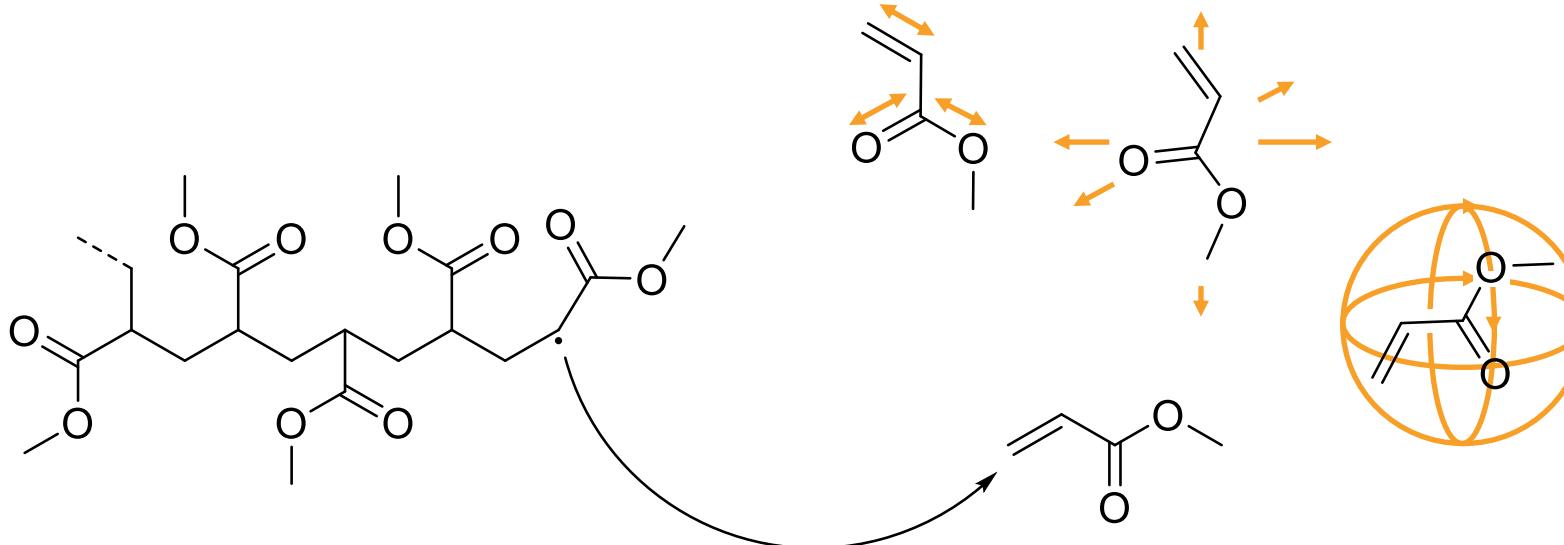
- Jede Bindung im Polymer ist am Gleichgewicht beteiligt
- Gleichgewicht wird erreicht aber tlw. nur nach sehr langer Zeit

- B) Kettenwachstum $n M \rightleftharpoons \dots M-M-M-M-M^*$

- Gleichgewicht nur zwischen Monomer und aktivem Kettenende (polym. vs. depolym.)
- Idealer Fall: kein Kettenabbruch oder Transfer; konstante Konzentration aktiver Spezies
- Deshalb werden oft lebende Polymerisationen (anionisch/kationisch) betrachtet

Einfluss der Entropie auf die Polymerisation

$$\Delta G_P = \Delta H_P - T\Delta S_P$$



- In den meisten Fällen: Einschränkung der Freiheitsgrade durch Polymerisation
- Somit ist ΔS_P meist negativ
- Da die Polymerisation nur abläuft wenn $\Delta G_P < 0$ gilt muss ΔH_P negativ und im Betrag größer als $T\Delta S_P$ sein
- D.h. Polymerisation läuft nur ab wenn $|\Delta H_P| \geq |T\Delta S_P|$
- Je höher die Temperatur, desto größer der Einfluss der Entropie

Kritische Temperaturen

- Kritische Temperatur bei $\Delta G_P = \Delta H_P - T\Delta S_P = 0$
- $T_{crit} = \frac{\Delta H_P}{\Delta S_P}$
- Oberhalb dieser Temperatur ist für viele Monomere keine Polymerisation möglich
- **Ceiling Temperature - T_c**
- Bei T_c halten sich Polymerisation und Depolymerisation die Waage
- Oberhalb ist die Depolymerisation schneller

Übung 1: T_c

	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	T_c K/°C
Styren	-71	-122	?
α -Methyl Styren	-34	-102	?

Aufgabe: Berechnen Sie T_c bei verschiedenen Konzentrationen

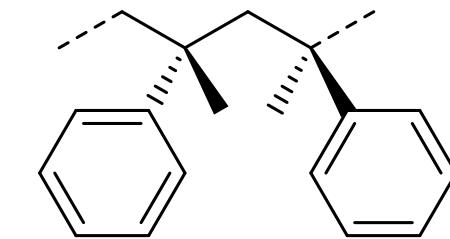
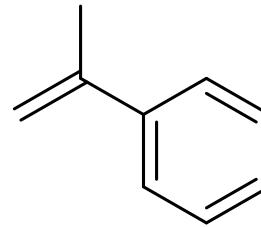
5 M

1 M

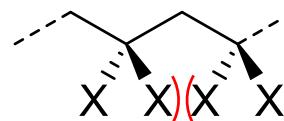
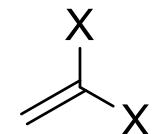
0.1 M

Beispiele für T_c

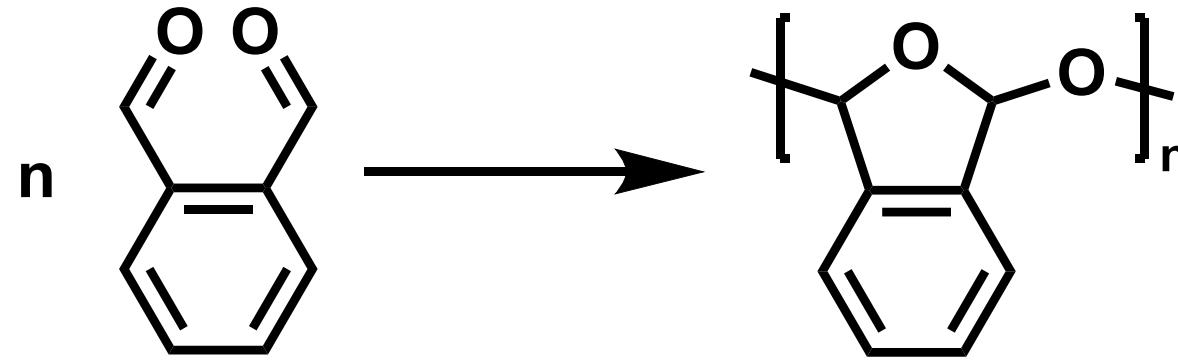
Monomer	T_c (°C)
Ethylen	400
Styren	310
Methyl-Methacrylat	220
α -Methyl Styren	66
Iso-butylene	50



- Großer Einfluss der Sterik
- Somit höhere Triebkraft für Depolymerisation bei erhöhter Temperatur
- Zudem: sehr stabiles tertiäres Benzyl-Radikal

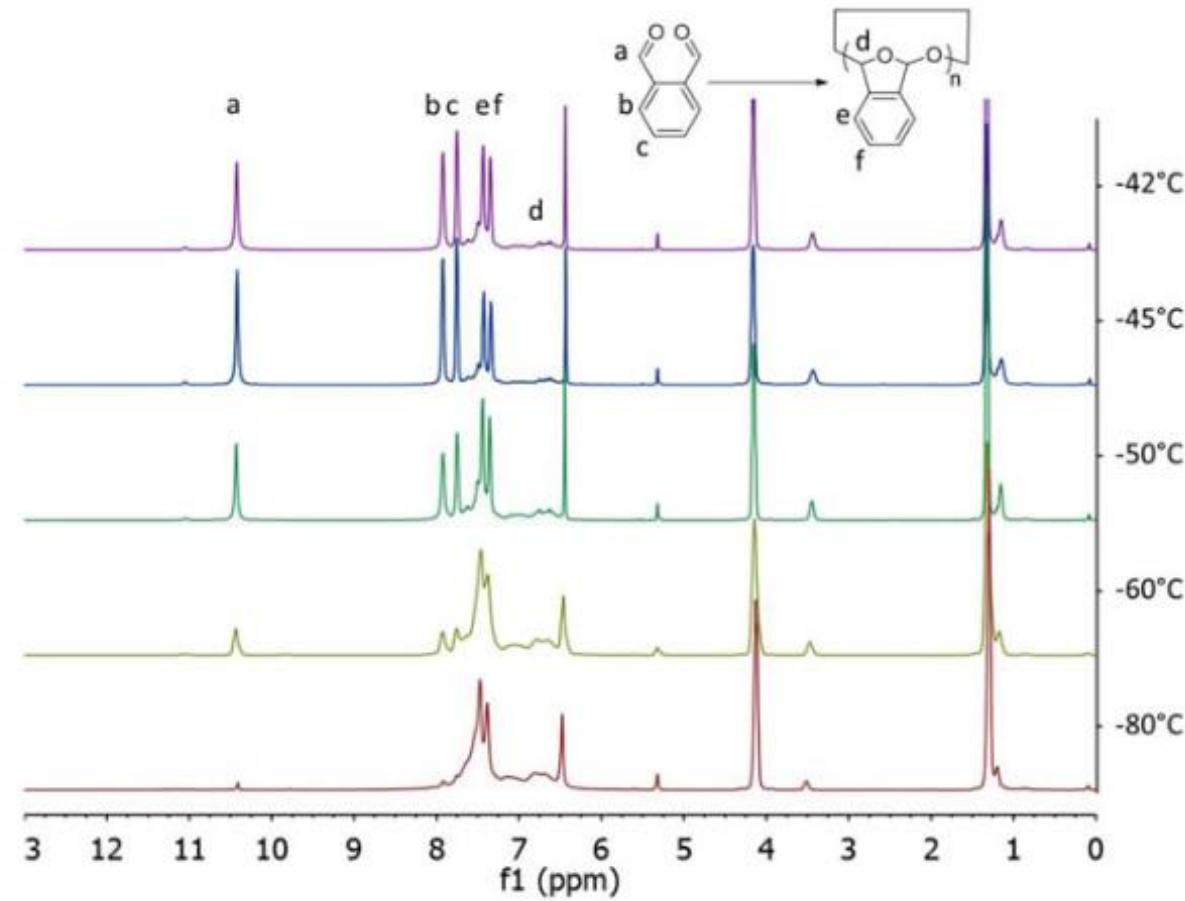
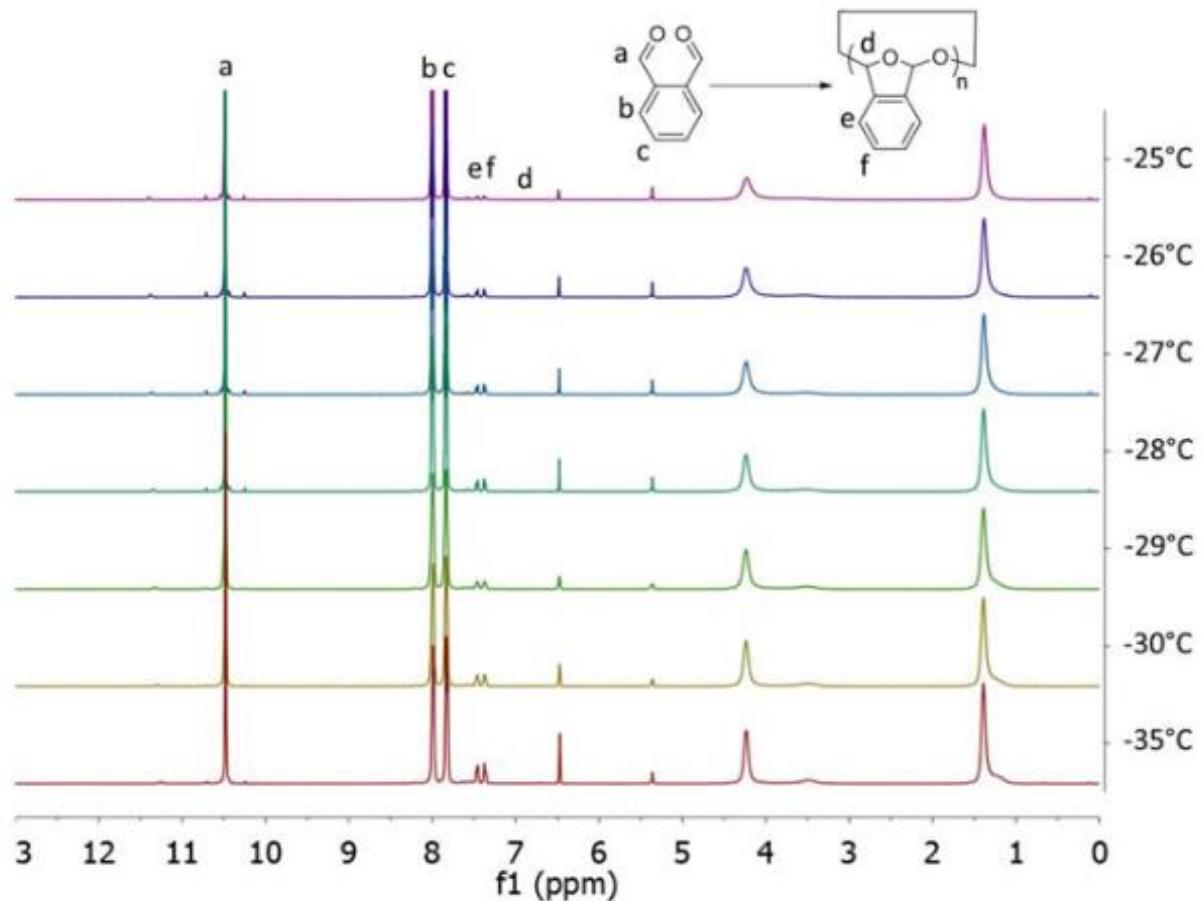


Beispiel: Poly(phthalaldehyde)



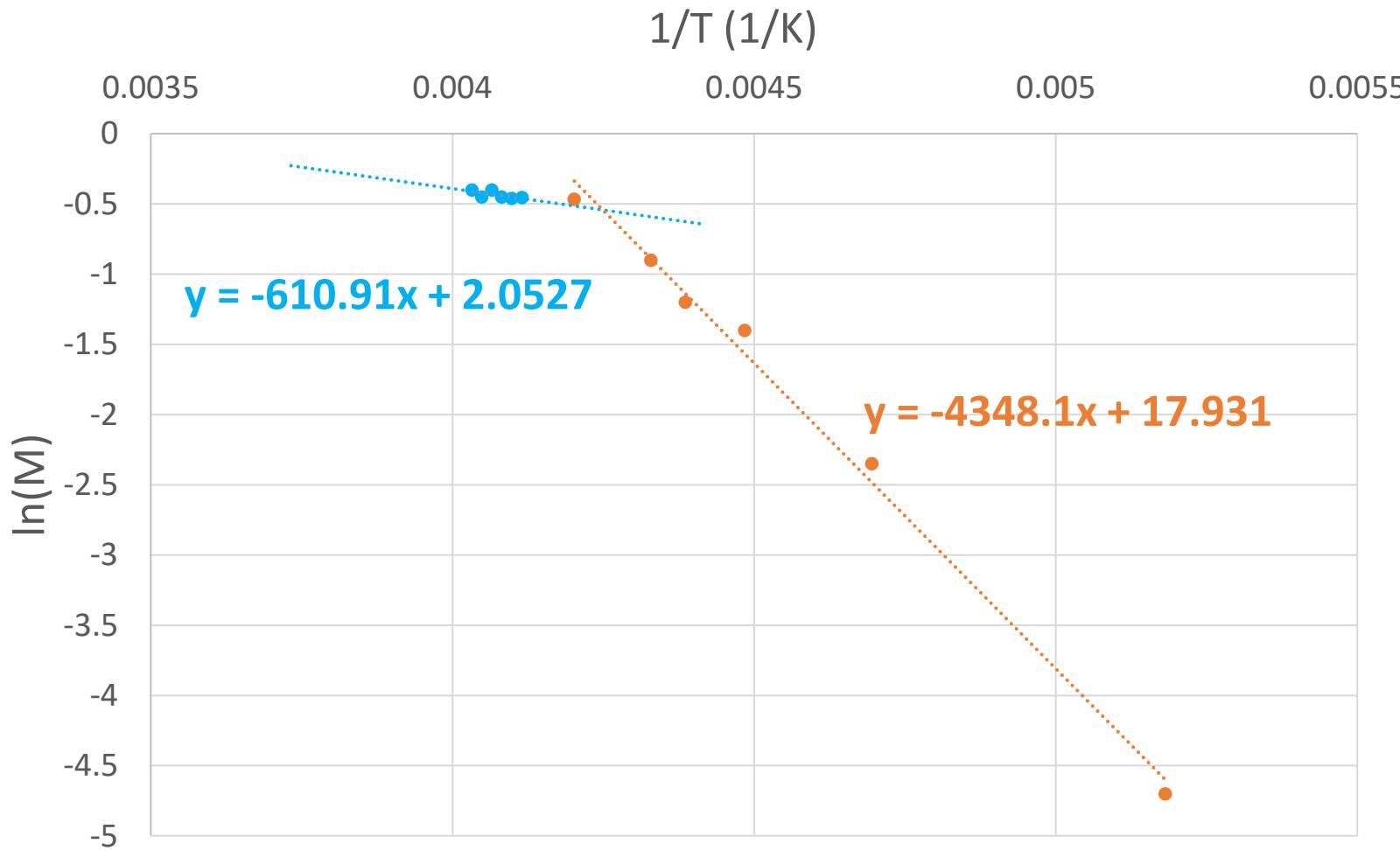
Schwartz, J.M., Engler, A., Phillips, O., Lee, J. and Kohl, P.A. (2018), Determination of ceiling temperature and thermodynamic properties of low ceiling temperature polyaldehydes. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 56: 221-228.

Beispiel: Poly(phthalaldehyde)



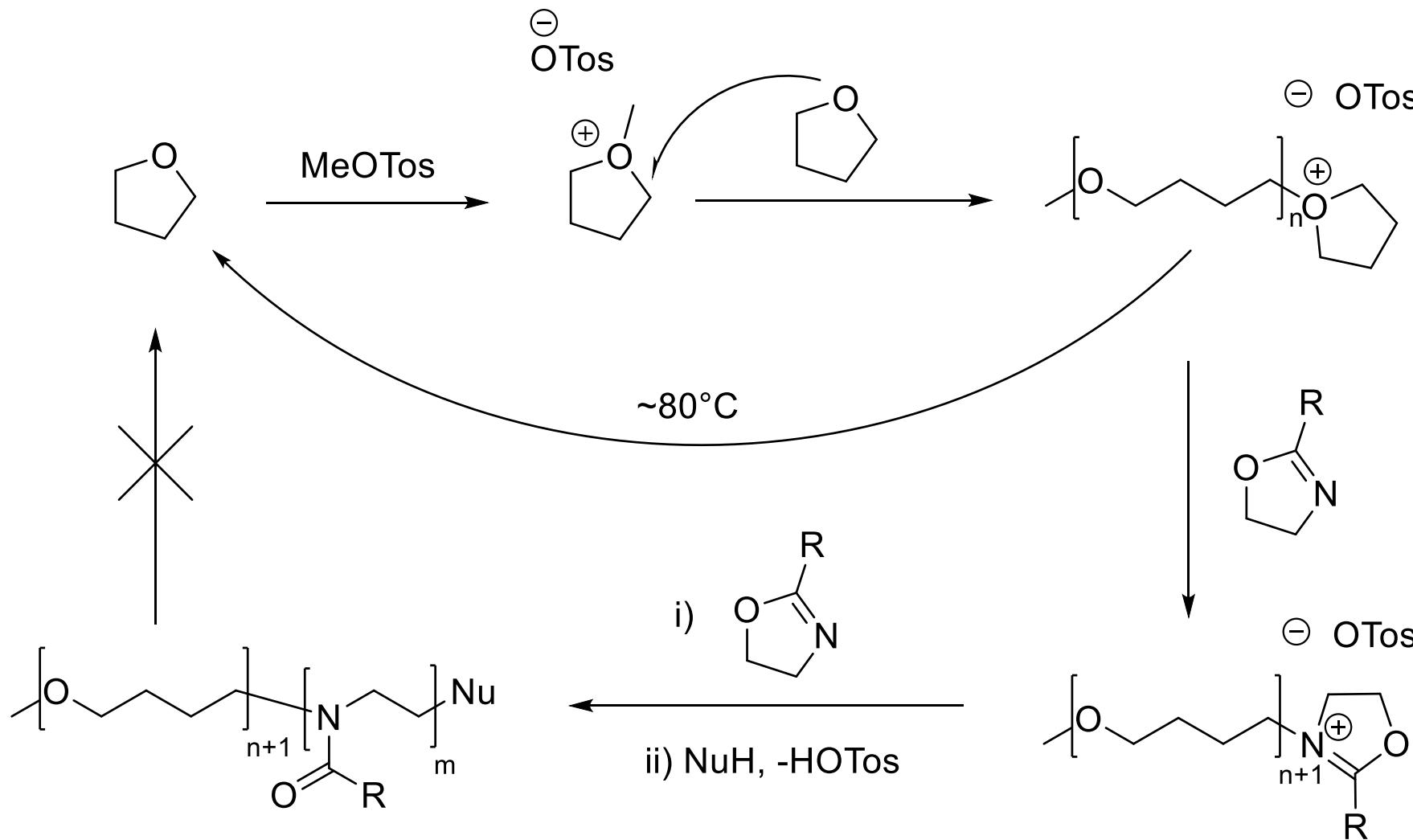
Schwartz, J.M., Engler, A., Phillips, O., Lee, J. and Kohl, P.A. (2018), Determination of ceiling temperature and thermodynamic properties of low ceiling temperature polyaldehydes. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 56: 221-228.

Übung 2: Temperaturabh. der Gleichgewichtskonzentration



- Bestimmen Sie T_c , ΔH und ΔS

Beispiel: Poly(THF)



Ohne aktives Kettenende keine Depolymerisation möglich!

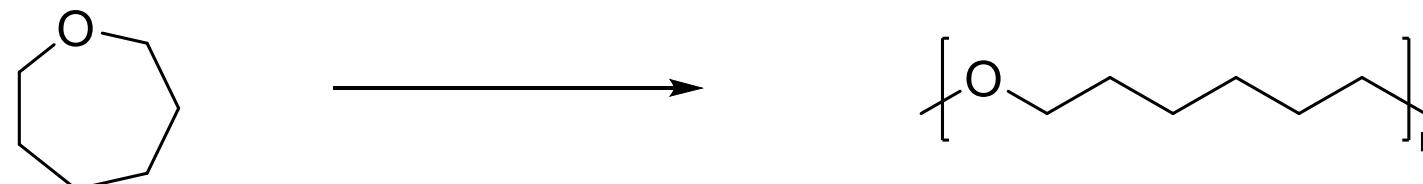
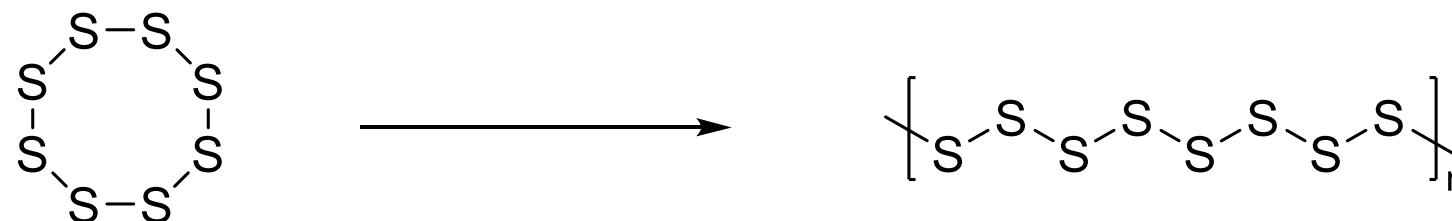
Andere Kritische Temperaturen

$$\Delta G_P = \Delta H_P - T\Delta S_P$$

ΔH	ΔS	Resultat	Beispiel
< 0	< 0	Ceiling Temperature	α -Methyl Styren
< 0	> 0	Polymerisation bei allen Temperaturen	Trioxan
> 0	< 0	Keine Polymerisation möglich	Kein experimenteller Beweis möglich
> 0	> 0	Floor Temperature	S_8

Floor Temperature

- $\Delta H > 0$
 - z.B. bei Ring-öffnender Polymerisation (keine Netto-Veränderung im Bindungsgerüst)
 - Große cyclische Monomere ohne Ringspannung
 - $\Delta S > 0$
 - Cyclische Monomere mit stark eingeschränkten Freiheitsgraden
 - Beispiele:



Take-Home-Message

$$\Delta G_P = \Delta H_P - T\Delta S_P$$

- Verschiedene Einflussfaktoren auf das Resultat einer Polymerisation
- ΔH : Beeinflusst durch Bindungsenergie, Ringspannung und Delokalisation
- ΔS : Beeinflusst durch Freiheitsgrade von Monomer vs. Polymer (Sterik!)
- ΔH und ΔS können negativ oder positiv sein
 - Durch Temperaturabhängigkeit ergeben sich verschiedene Fälle und zwei kritische Temperaturen:
 - **Ceiling Temperature** und **Floor Temperature**
- Die Konzentration von Monomer im Gleichgewicht ist also Temperaturabhängig und kann berechnet werden
- Nicht betrachtet: der Weg zum Gleichgewicht (Kinetik), der auch Temperaturabhängig ist!
- Prominente Beispiele sind α -Methyl Styren, iso-Butlyen, S_8 , oder THF