

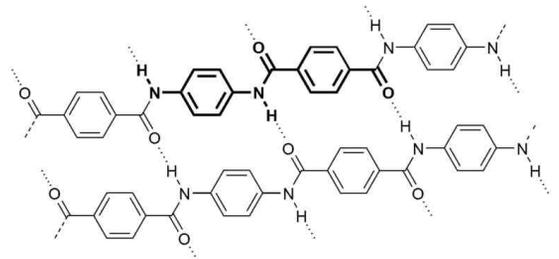
Übungsaufgaben: Polymerisation

1. Polymere: Begriffe und Klassifizierungen

- a) Unterscheiden Sie mit Ihren Worten und ggf. mit Hilfe einer Skizze zwischen einem linearen, einem verzweigten und einem vernetzten Polymer. Wie unterscheiden sich die drei Typen hinsichtlich ihrer Monomierzusammensetzung?
- b) Was versteht man unter Thermoplasten, Duroplasten, Fluidoplasten und Elastomeren?
- c) Welcher Zusammenhang besteht zwischen Monomermasse m , Polymermasse M und Polymerisationsgrad n ?

2. Aramide

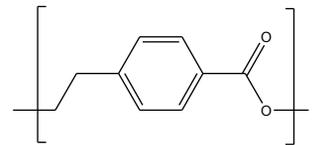
Als Aramide bezeichnet man aromatische Polyamide. Aramidfasern schmelzen bei hohen Temperaturen nicht, sondern beginnen ab etwa 400 °C zu verkohlen. Ein bekannter Markenname für Aramidfasern ist *Kevlar* von der Firma DuPont. Rechts ist ein Aramid abgebildet; die Wasserstoffbrücken zwischen den Ketten sind für die hohe mechanische Stabilität mitverantwortlich.



Schlagen Sie einen Syntheseweg für das gezeigte Aramid vor. Benennen Sie die Ausgangsverbindungen, stellen Sie den prinzipiellen Reaktionsverlauf dar und geben Sie Reaktionsbedingungen sowie ggf. Hilfsreagenzien an.

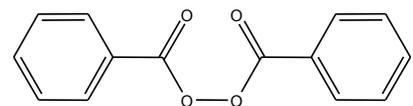
3. Polyester

Das neben gezeigte Polymer lässt sich aus einer einzelnen Ausgangsverbindung herstellen. Welche ist das? Wie läuft die Polymerisationsreaktion ab? Welcher Typ von Polymerisationsreaktion ist dies?



4. Teflon

Teflon kann aus Tetrafluorethen mittels radikalischer Polymerisation hergestellt werden. Dazu wird das Tetrafluorethen unter erhöhtem Druck in eine Lösung mit einer geringen Menge an Dibenzoylperoxid eingeleitet. Das Dibenzoylperoxid bildet unter homolytischer Spaltung der Peroxid-(O-O)-Bindung zwei Radikale, die die Polymerisationsreaktion starten.

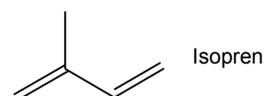


Dibenzoylperoxid

- a) Formulieren Sie die Startreaktion der Polymerisation.
b) Formulieren Sie den Kettenfortpflanzungsschritt.
c) Formulieren Sie eine mögliche Reaktion, die zum Kettenabbruch führt.

5. Isopren

a) Neben ist die Struktur von Isopren dargestellt. Benennen Sie die Substanz gemäß der IUPAC-Regeln.



Isopren

b) Bei der Polymerisation von Isopren existieren prinzipiell **drei** unterschiedliche Verknüpfungsmöglichkeiten für die Isoprenmonomere. Welche sind das? Gewöhnlich entsteht ein Polymer mit einer Mischung aller drei Verknüpfungsarten.

c) Führen Sie für eine der drei Verknüpfungsmöglichkeiten eine anionische Polymerisation durch. Stellen Sie den Reaktionsverlauf dar. Schlagen Sie eine Verbindung zum Start der Polymerisation vor.

Lösungen: Polymerisation

1. Polymere: Begriffe und Klassifizierungen

a) Unterscheiden Sie mit Ihren Worten und ggf. mit Hilfe einer Skizze zwischen einem linearen, einem verzweigten und einem vernetzten Polymer. Wie unterscheiden sich die drei Typen hinsichtlich ihrer Monomierzusammensetzung?

- lineares Polymer: Kette aus difunktionalen Monomereinheiten.
- verzweigtes Polymer: Kette aus difunktionalen Monomereinheiten, die eine (geringe) Menge trifunktionaler Monomere enthält, an denen sich die Kette verzweigt.
- vernetztes Polymer: Polymerketten sind an mehreren Stellen über Kettenmoleküle miteinander verknüpft; es besteht also eine Verbindung zwischen den Verzweigungspunkten zweier Ketten. Um dies zu Erreichen, müssen entweder trifunktionale Monomere in höherer Konzentration eingesetzt werden oder man verwendet vierfach funktionale Monomere als „Vernetzer“.

b) Was versteht man unter Thermoplasten, Duroplasten, Fluidoplasten und Elastomeren?

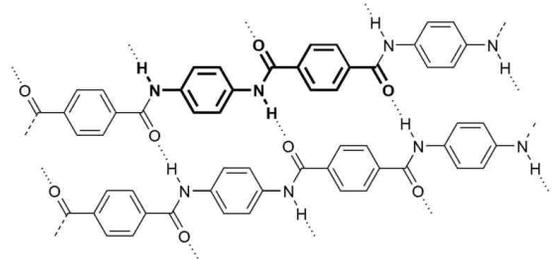
Thermoplaste werden beim Erwärmen plastisch und verformbar (lineare oder schwach verzweigte Ketten). Duroplaste sind „hart“ und nicht mehr verformbar (in der Regel aufgrund starker Vernetzung der Ketten); sie schmelzen nicht, sondern zersetzen sich bei höherer Temperatur. Fluidoplaste sind zähflüssig (meist kürzere Ketten). Elastomere haben elastische, „gummiartige“ Eigenschaften (meist schwach vernetzte lineare Polymere).

c) Welcher Zusammenhang besteht zwischen Monomermasse m , Polymermasse M und Polymerisationsgrad n ?

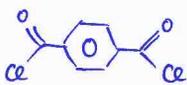
$$M = n \cdot m$$

2. Aramide

Als Aramide bezeichnet man aromatische Polyamide. Aramidfasern schmelzen bei hohen Temperaturen nicht, sondern beginnen ab etwa 400 °C zu verkohlen. Ein bekannter Markenname für Aramidfasern ist Kevlar von der Firma DuPont. Rechts ist ein Aramid abgebildet; die Wasserstoffbrücken zwischen den Ketten sind für die hohe mechanische Stabilität mitverantwortlich.



Schlagen Sie einen Syntheseweg für das gezeigte Aramid vor. Benennen Sie die Ausgangsverbindungen, stellen Sie den prinzipiellen Reaktionsverlauf dar und geben Sie Reaktionsbedingungen sowie ggf. Hilfsreagenzien an.

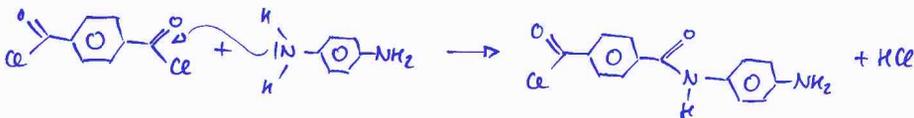


Terephthalsäuredichlorid
Benzol-1,4-dicarbonsäurechlorid

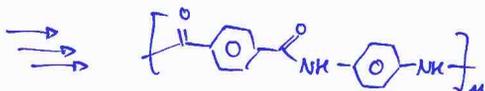


Phenylendiamin
1,4-Diaminobenzol

(Bei Verwendung der Säure muss ein Aktivester gebildet werden, z.B. mit DCC)



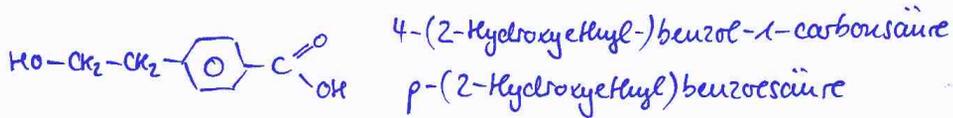
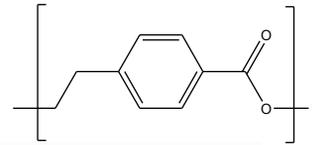
nucleophiler Angriff des freien Elektronenpaares am Stickstoff an der Carbonylfunktion des Säurechlorids: Kondensationsreaktion unter Freisetzung von HCl, das durch Erwärmen ausgetrieben wird.



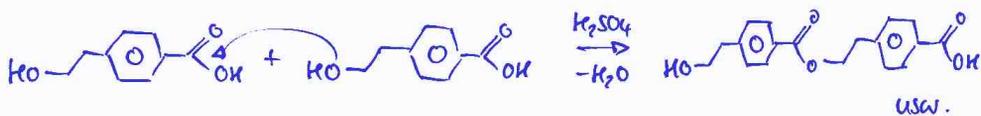
Lösungen: Polymerisation

3. Polyester

Das neben gezeigte Polymer lässt sich aus einer einzelnen Ausgangs-
 verbindung herstellen. Welche ist das? Wie läuft die Polymersations-
 reaktion ab? Welcher Typ von Polymerisationsreaktion ist dies?

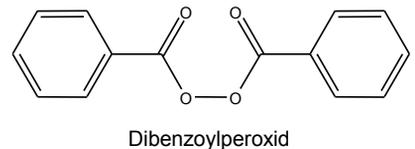


Es handelt sich um eine Hydroxycarbonsäure, die eine Alkohol-
 und eine Säurefunktion trägt, also selbst schon als Molekül beide
 Funktionen enthält, die zur Esterbildung nötig sind.



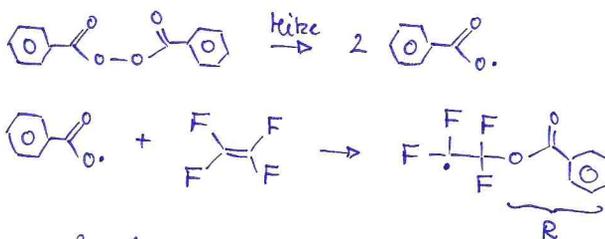
4. Teflon

Teflon kann aus Tetrafluorethen mittels radikalischer Polymeri-
 sation hergestellt werden. Dazu wird das Tetrafluorethen unter
 erhöhtem Druck in eine Lösung mit einer geringen Menge an
 Dibenzoylperoxid eingeleitet. Das Dibenzoylperoxid bildet unter
 homolytischer Spaltung der Peroxid-(O-O)-Bindung zwei Radikale,
 die die Polymerisationsreaktion starten.

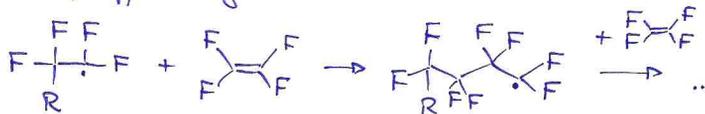


- Formulieren Sie die Startreaktion der Polymerisation.
- Formulieren Sie den Kettenfortpflanzungsschritt.
- Formulieren Sie eine mögliche Reaktion, die zum Kettenabbruch führt.

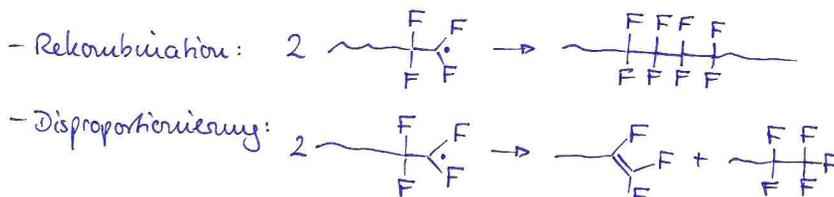
a) Start:



b) Kettenfortpflanzung:



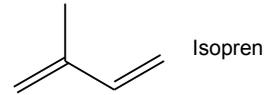
c) Kettenabbruch:



Lösungen: Polymerisation

5. Isopren

a) Neben ist die Struktur von Isopren dargestellt. Benennen Sie die Substanz gemäß der IUPAC-Regeln.



2-Methyl-but-1,3-dien

b) Bei der Polymerisation von Isopren existieren prinzipiell **drei** unterschiedliche Verknüpfungsmöglichkeiten für die Isoprenmonomere. Welche sind das? Gewöhnlich entsteht ein Polymer mit einer Mischung aller drei Verknüpfungsarten.

c) Führen Sie für eine der drei Verknüpfungsmöglichkeiten eine anionische Polymerisation durch. Stellen Sie den Reaktionsverlauf dar. Schlagen Sie eine Verbindung zum Start der Polymerisation vor.

