

## Vorlesung 23. Polyolefine

Vinyl-Polymerisation (Vollhardt, 3. Aufl., S. 532-538, 4. Aufl. S. 599-605; Hart, S. 116-118, S. 497-507)

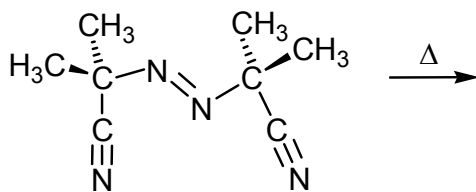
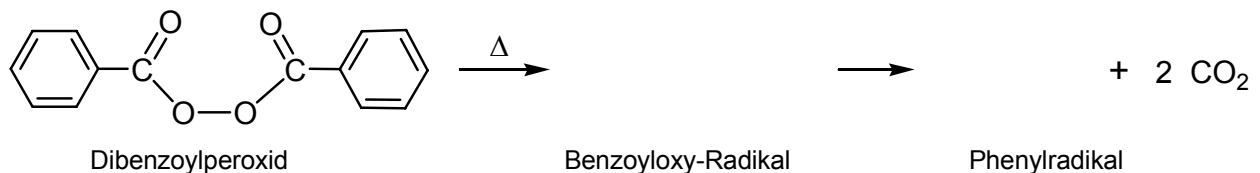
Thermodynamik: Die  $\pi$ -Bindung der Alkene ist um etwa  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$  schwächer als die  $\sigma$ -Bindung. Daher ist die Polymerisation von Ethylen und seinen Derivaten ein exothermer Prozess. Zur Bildung von Polymeren aus Alkenen kommt es im Allgemeinen aber nur dann, wenn ein Initiator die Polymerisation einleitet.

### Radikalische Polymerisation von Ethylen

**Mechanismus** (Vollhardt, 3. Aufl., S. 535, 4. Aufl. S. 601)

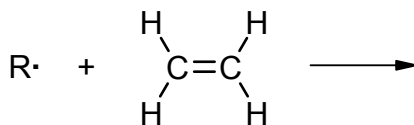
Als Radikalstarter verwendet man Substanzen mit schwachen  $\sigma$ -Bindungen, die leicht in Radikale zerfallen (Peroxide, Azoverbindungen)

Radikalbildung

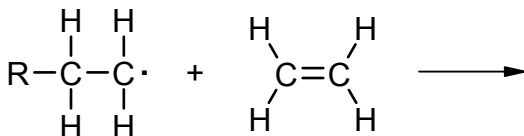


Azo-bisisobutyronitril

Initiierung

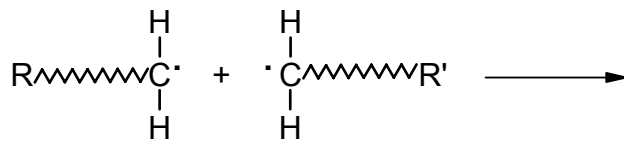


Wachstum

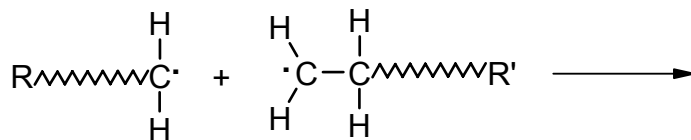


Dieser Schritt wird in analoger Weise wiederholt

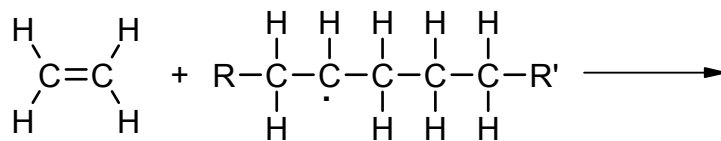
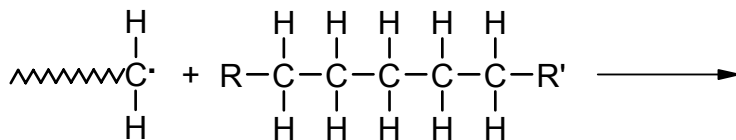
Abbruch durch Radikalkombination



Abbruch durch Disproportionierung



Das durch radikalische Polymerisation von Ethylen erzeugte LDPE (Low density polyethylene) enthält Kettenverzweigungen.



Weitere wichtige Monomere, die radikalisch polymerisiert werden

**Vinylchlorid** (Chlorethen)  $\rightarrow$  Polyvinylchlorid (PVC)

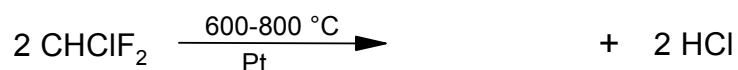
Vinylchlorid wurde früher durch Addition von HCl an Acetylen hergestellt, heute durch Chlorierung von Ethylen in der Gasphase und anschließende thermische Eliminierung (Dehydrochlorierung).

Das für die Chlorierung von Ethylen benötigte Chlor wird *in situ* aus HCl und O<sub>2</sub> erzeugt.



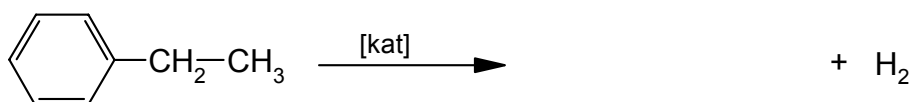
Das Monomere ist sehr toxisch und löst Leberkrebs aus.

**Tetrafluorethylen** → Teflon (hohe thermische Stabilität und gute Gleiteigenschaften)



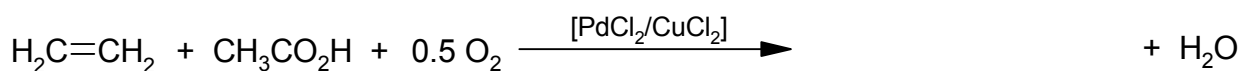
**Ethenylbenzol** (Styrol) → Polystyrol (geschäumte Materialien: Styropor)

Polystyrol kann auch kationisch, anionisch und unter Metall-Katalyse polymerisiert werden.



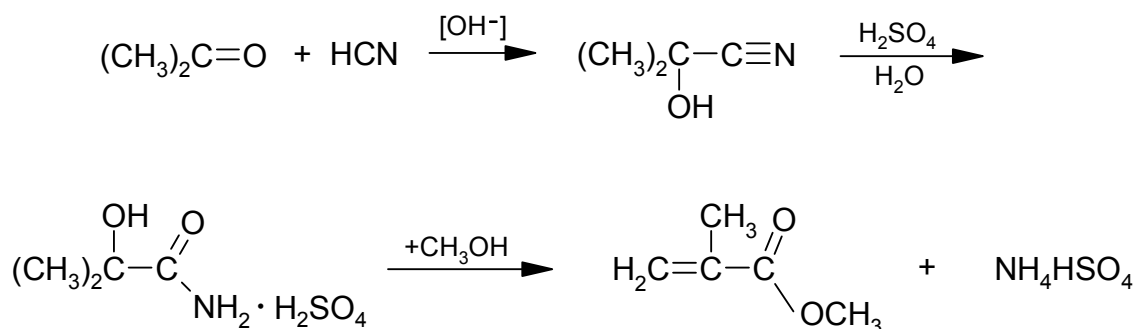
**Versuch:** Dibenzoylperoxid löst sich in Styrol: Wenig viskose Lösung. Beim Erhitzen tritt Polymerisation ein. Der Reagensglasinhalt erhärtet.

**Essigsäureethenylester** (Vinylacetat) → Polyvinylacetat →  
Polyvinylalkohol (durch Hydrolyse)

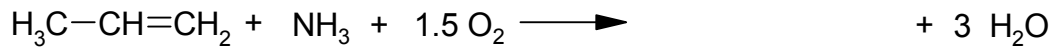


Verwendung von Polyvinylacetat als Pigmentbindemittel oder als Kleber. Polyvinylalkohol besitzt Stärke-ähnliche Eigenschaften.

**2-Methylpropensäuremethylester** (Methylmethacrylat) → Plexiglas (lichtbeständig)



**Propensäurenitril** (Acrylnitril)  $\rightarrow$  Polyacrylnitril (Acrylfasern: Orlon, Dralon)



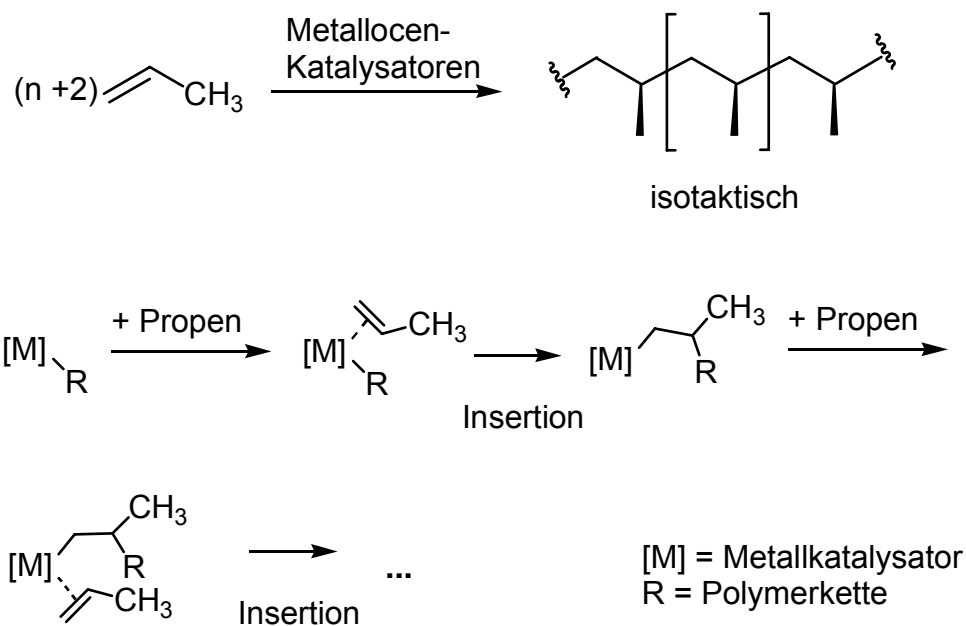
Pyrolyse von Polyacrylnitrilfasern unter Sauerstoffausschluss ergibt Kohlenstofffasern.

**Versuch:** Dibenzoylperoxid-induzierte Polymerisation von Acrylnitril.

Die **Übergangsmetall-katalysierte** Ethylenpolymerisation verläuft bei niedrigem Druck (im Gegensatz zum radikalischen Prozess bei 1500 bar) und liefert unverzweigtes HDPE (high density polyethylene).

Außer den Ziegler-Natta-Katalysatoren (Mechanismus, *Vollhardt*, 3. Aufl., S. 538, 4. Aufl., S. 604) werden in jüngerer Zeit vor allem Metallocene als Katalysatoren verwendet.

Bedeutung hat die Ziegler-Natta-Polymerisation außer für die Ethylen-Polymerisation vor allem für die Propylen-Polymerisation, wobei die Taktizität des Polypropylens durch Katalysator und Reaktionsbedingungen beeinflusst werden kann.

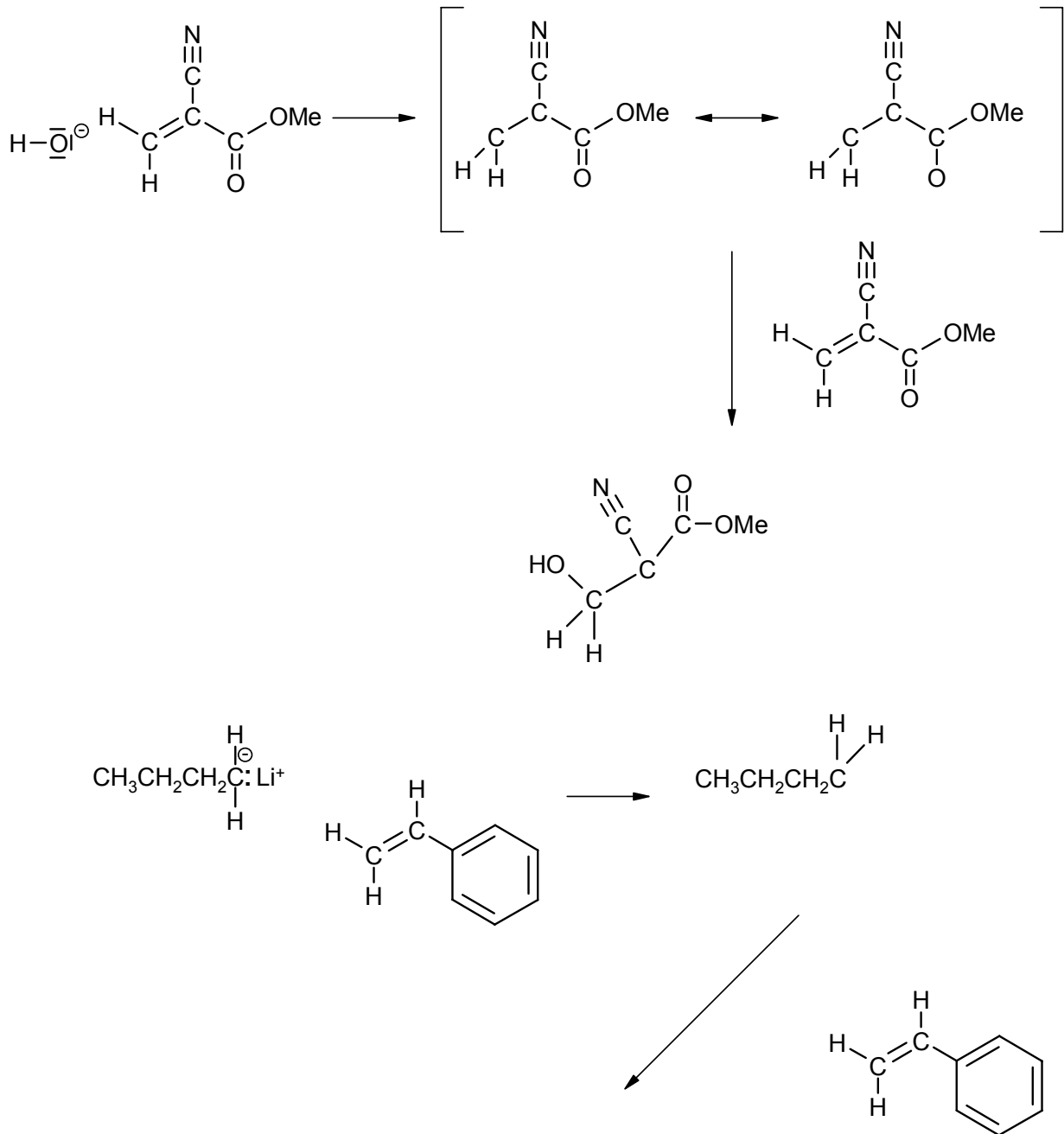


[M] steht zum Beispiel für einen Titan(III)-Katalysator oder für kationische Zircon(IV)-Verbindungen. Im Falle des Titan(III) handelt es sich um eine heterogene Reaktion, d. h. eine Polymerisation an einer Festkörperoberfläche. Bei Zirconocenen handelt es sich um homogene Katalysatoren, die als Moleküle in Lösung aktiv sind.

## Anionische Polymerisationen

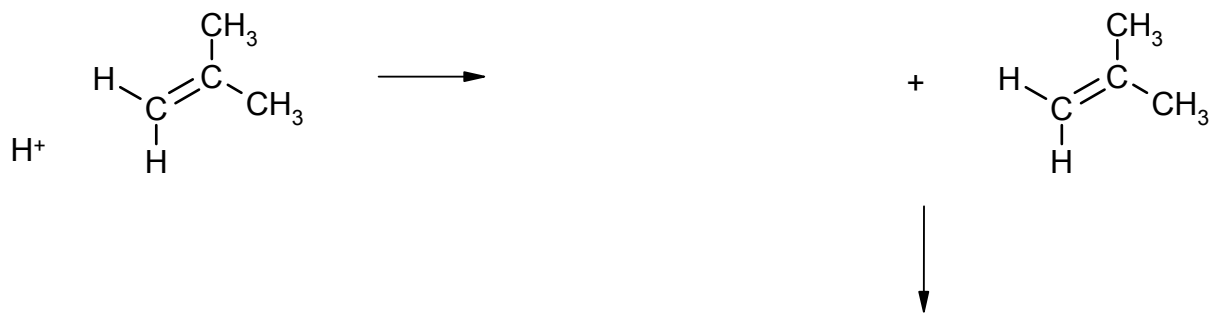
Ethylenderivate mit stark elektronenziehenden Substituenten lassen sich anionisch polymerisieren.


Beispiele:  $\alpha$ -Cyanoacrylsäureester (Sekundenkleber, *Vollhardt*, 3. Aufl., S. 537, 4. Aufl., S. 603-604), Butyllithium-initiierte lebende Polymerisation von Styrol



## Kationische Polymerisation

Isobutylen und Vinylether werden kationisch polymerisiert, wobei Lewis- oder Bronsted-Säuren als Initiatoren dienen.



Polyisobutylen  ist nicht vulkanisierbar  
(nicht vernetzbar), da es keine Doppelbindungen enthält.

Butylkautschuk, ein Copolymer aus Isobutylen und 2% Isopren (2-Methyl-1,3-butadien), wird wegen seiner Gasundurchlässigkeit für die Innenauskleidung von Kfz-Reifen verwendet.

Mechanismus: *Vollhardt, 3. Aufl., S. 532, 4. Aufl., S. 599*

**Übung A23-1.** Erklären Sie durch den Reaktionsmechanismus, warum die radikalische Polymerisation von Styrol (wie die in der Vorlesung besprochene anionische Polymerisation) selektiv zu Kopf-Schwanz-Verknüpfungsprodukten führt!