

# 6) Kettenwachstumsreaktionen

Dr. Matthias Hartlieb

[mhartlieb@uni-potsdam.de](mailto:mhartlieb@uni-potsdam.de)

[uni-potsdam.de/polybio](http://uni-potsdam.de/polybio)

# Lernziele

---

- Den Unterschied zwischen Kettenwachstum und Stufenwachstum verstehen und den generellen Ablauf einer Kettenwachstumsreaktion erklären können
- Verschiedene Monomere und Initiatoren sowie deren Anwendungsbereich kennen
- Die Grundlagen der radikalischen Polymerisation verstehen (Mechanismus, Teilschritte, etc.)
- Die Kinetik einer radikalischen Polymerisation verstehen und daran herleiten können wie so eine Polymerisation abläuft

# Inhalte

---

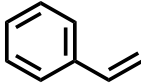
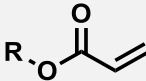
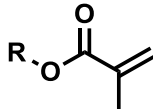
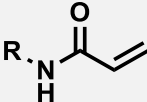



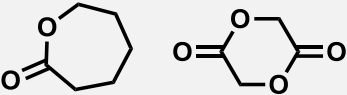
- Kettenwachstumsreaktionen
  - Mechanismus und Vgl. zu Stufenwachstum
  - Arten der Kettenwachstumspolymerisation und Beispiele für Monomere
- Radikalische Polymerisation
  - Initiatoren
  - Mechanismus
  - Kinetik
  - Steady State Concept
  - Kinetische Kettenlänge und Kontrolle des Molekulargewichts
  - Reaktionsverlauf

# Kettenwachstum – aktive Spezies



Polymerisationstyp	Anionische Polymerisation	Kationische Polymerisation	Radikalische Polymerisation	Koordinative Polymerisation
Aktive Spezies	R <sup>-</sup>	R <sup>+</sup>	R•	$\square ML_n$
Initiator	Anion (zB. BuLi)	Kation (zB. TosOMe)	Radikalstarter (zB. Azo-, peroxy-, ... Verbindungen)	Metallkomplexe (zB. Ti-Komplexe)

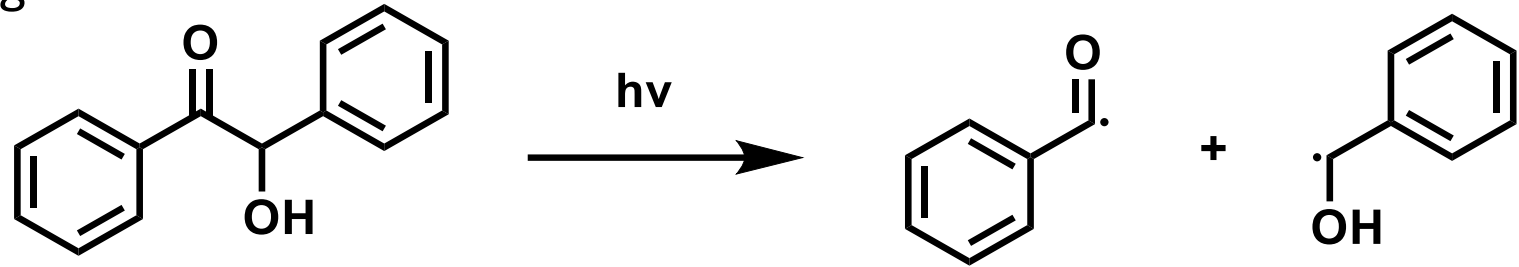
# Monomere

Monomertyp	Beispiel(e)	Anionisch	Kationisch	Radikalisch	Koordinativ
Styren		✓	✓	✓	✓
Acrylate		✓		✓	
Methacrylate		✓		✓	
Acrylamide				✓	
Vinyl ether/ester			✓	✓	✓
Alkene		✓	✓	✓	✓
Cyclische Ether		✓			
Cyclische Ester		✓			✓

# Photo-Initiatoren

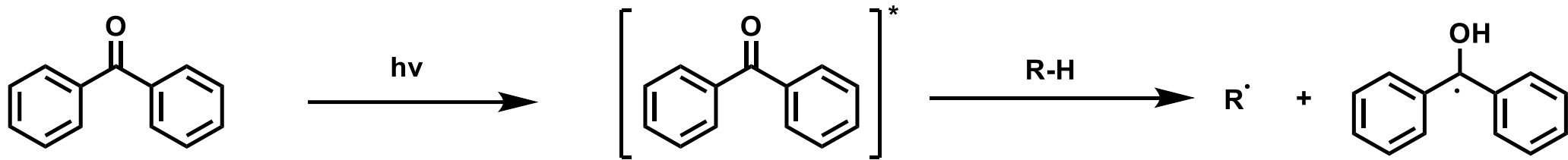
- Typ I: Bindungsspaltung

- Bsp.: Benzoin



- Typ II: H-Abstraktion

- Bsp.: Benzophenon



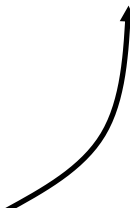
- Weitere Initiationsmethoden:

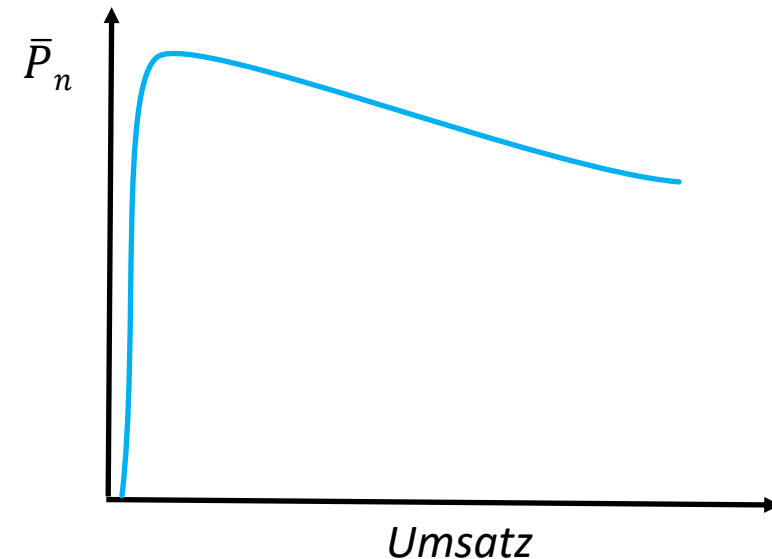
- Durch Redox-Reaktionen (auch enzymatisch)
- Selbst Initiation
- Hochenergetische Strahlung (Gamma, Röntgen)

# Mittlere kinetische Kettenlänge

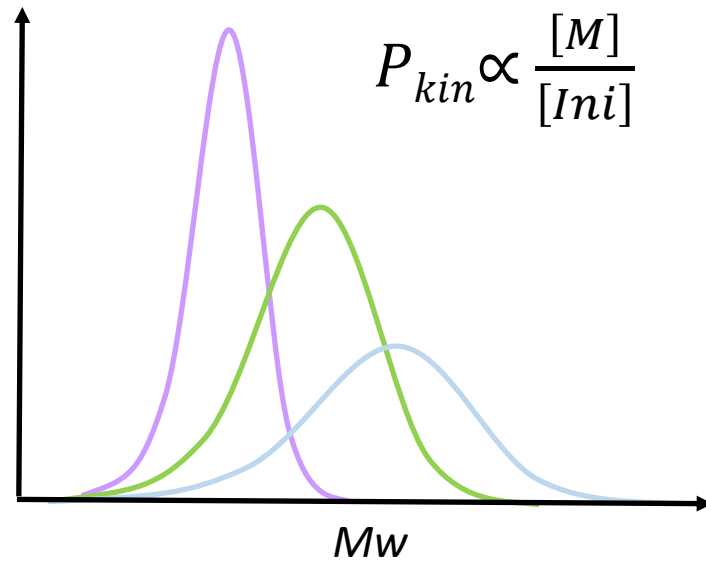
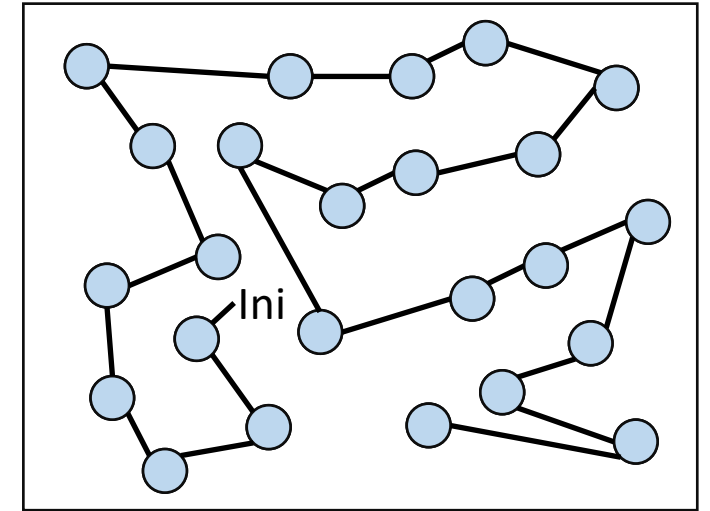
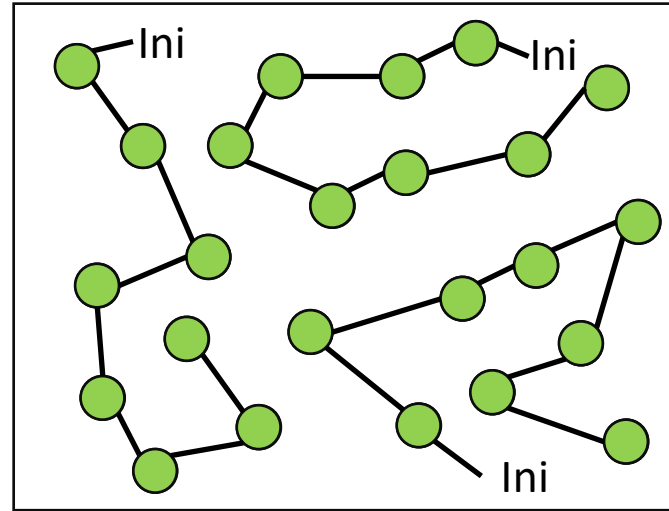
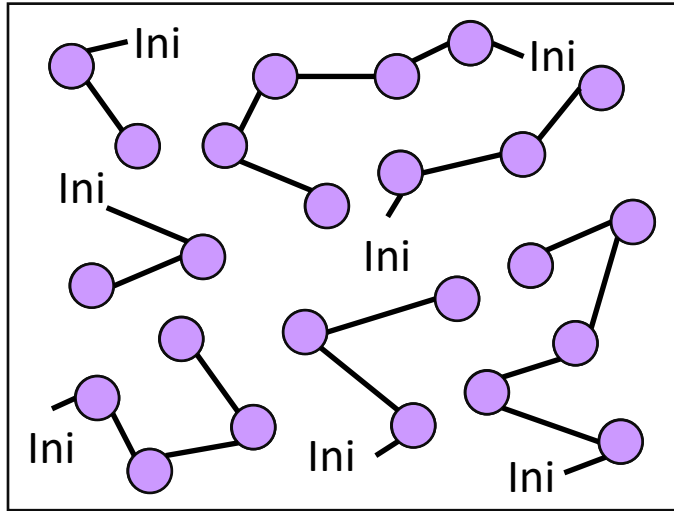
- Mittlere Anzahl der Wachstumsschritte zwischen Kettenstart und Abbruch

$$P_{kin} = \frac{r_p}{r_t} = \frac{k_p [M][P^\bullet]}{k_t [P^\bullet]^2} = \frac{k_p [M]}{k_t [P^\bullet]} = \frac{k_p}{\sqrt{2fk_t k_i}} \frac{[M]}{[Ini]^{-0.5}}$$

$$[P^\bullet] = \sqrt{\frac{2f[Ini]k_i}{k_t}}$$


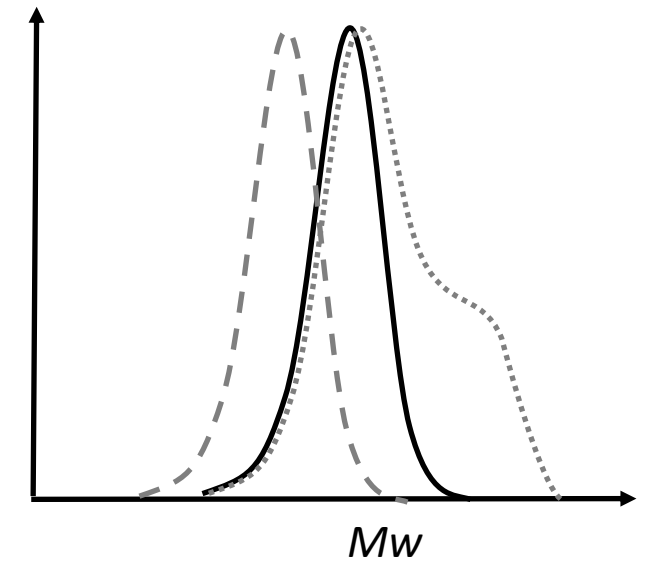


# Kontrolle der Kettenlänge



Rekombination:  $P_n > P_{kin}$  ..... (dotted line)

Übertragung:  $P_n < P_{kin}$  - - - (dashed line)





# Take-Home-Message

- Kettenwachstumsreaktionen unterscheiden sich grundlegend von Stufenwachstumsreaktionen
- Verschiedene aktive Spezies (+, -, •,  $\square ML_n$ ) können für verschiedene Monomere verwendet werden
- Radikalische Polymerisation startet mit Radikalstartern welche auf verschiedene Art und Weise aktiviert werden können
- Der Mechanismus ist in Grundlegende Schritte unterteilt (Kettenstart, Initiierung, Wachstum, Terminierung)
- Betrachtung der Kinetik (mit Näherungen) ermöglicht Vorhersage des Polymerisationsverlaufs. Effekte wie der Gel-Effekt können den Reaktionsverlauf verändern
- Durch das Verhältnis von Initiator und Monomer kann die mittlere Kettenlänge kontrolliert werden