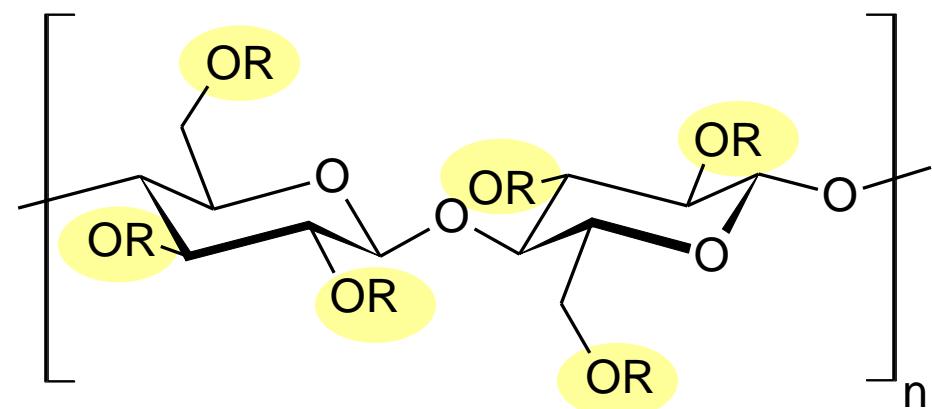


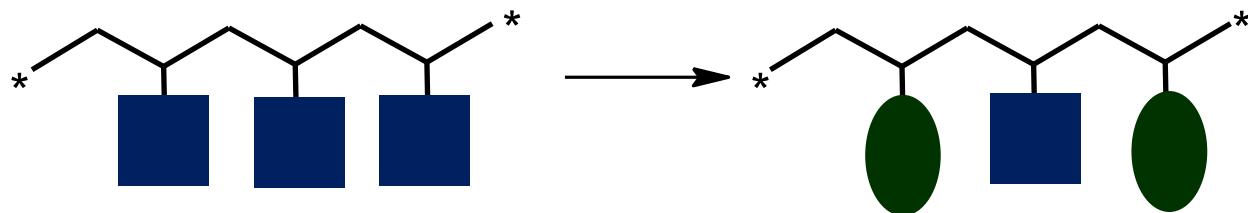
Seminar – Polymeranaloge Reaktionen



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
CHEMNITZ

1. Was versteht man unter einer polymeranalogen Reaktion?

RÖMPP Online: “Bezeichnung für **Reaktionen an Makromolekülen**, welche die chemische Zusammensetzung und damit die Eigenschaften eines Polymeren modifizieren, **ohne gleichzeitig auch dessen Polymerisationsgrad (signifikant) zu verändern**; sie bewirken also die Umwandlung eines Polymeren in ein anderes.“



Polymeranaloge Reaktionen werden in der Regel über funktionelle Gruppen (z. B. H-acide Gruppen, Amino-, Carbonyl-, Ester-, Halogen-Gruppen) der Makromoleküle durchgeführt

2. Welche Besonderheiten weisen polymeranaloge Reaktionen gegenüber den entsprechenden Reaktionen niedermolekularer Substanzen auf?

Gehen Sie dabei auch auf Strukturparameter der Makromoleküle und den Einfluss auf den Reaktionsverlauf ein.

Nachbargruppeneffekte

Unterschied in der konstitutionellen und stereochemischen Umgebung der funktionellen Gruppe im Makromolekül im Vergleich zur niedermolekularen Verbindung

→ Verzögerung oder Beschleunigung der Reaktion (in Abhängigkeit vom Umsatz)

Nebenreaktionen/unvollständiger Umsatz

Polymeranaloge Reaktionen: (Pseudo-)Copolymere

niedermolekulare Verbindungen: nur geringere Ausbeute (Reinigung möglich)

2. Welche Besonderheiten weisen polymeranaloge Reaktionen gegenüber den entsprechenden Reaktionen niedermolekularer Substanzen auf?

Gehen Sie dabei auch auf Strukturparameter der Makromoleküle und den Einfluss auf den Reaktionsverlauf ein.

Löslichkeit – Kettensteifigkeit – Zugänglichkeit – Kristallinität

unlösliche Polymere:

Umsatz nur an der Oberfläche

gequollene Polymere:

Reaktionsgeschwindigkeit von der Zugänglichkeit der funktionellen Gruppen in den Poren der Polymermatrix abhängig

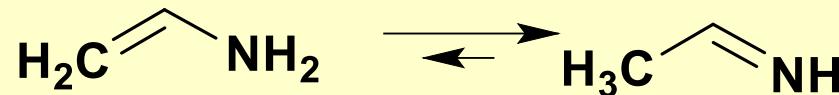
dispergierte teilkristalline Polymere:

Reagenz erreicht die gequollenen amorphen Bereiche aber keine Umsetzung an Kettensegmenten in den kristallinen Domänen

3. Warum sind die nachfolgenden Polymere nicht über eine direkte Polymerisation des Vinylmonomers erhältlich? Wie sind diese aber trotzdem über eine polymeranaloge Reaktion synthetisch zugänglich?

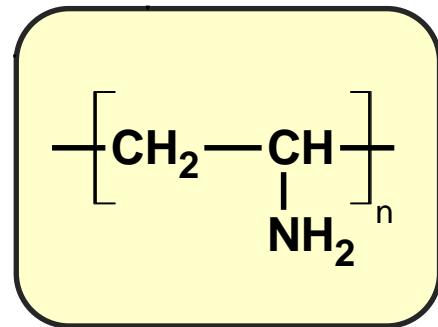
a) Polyvinylamin

Enamin-Imin-Tautomerie:



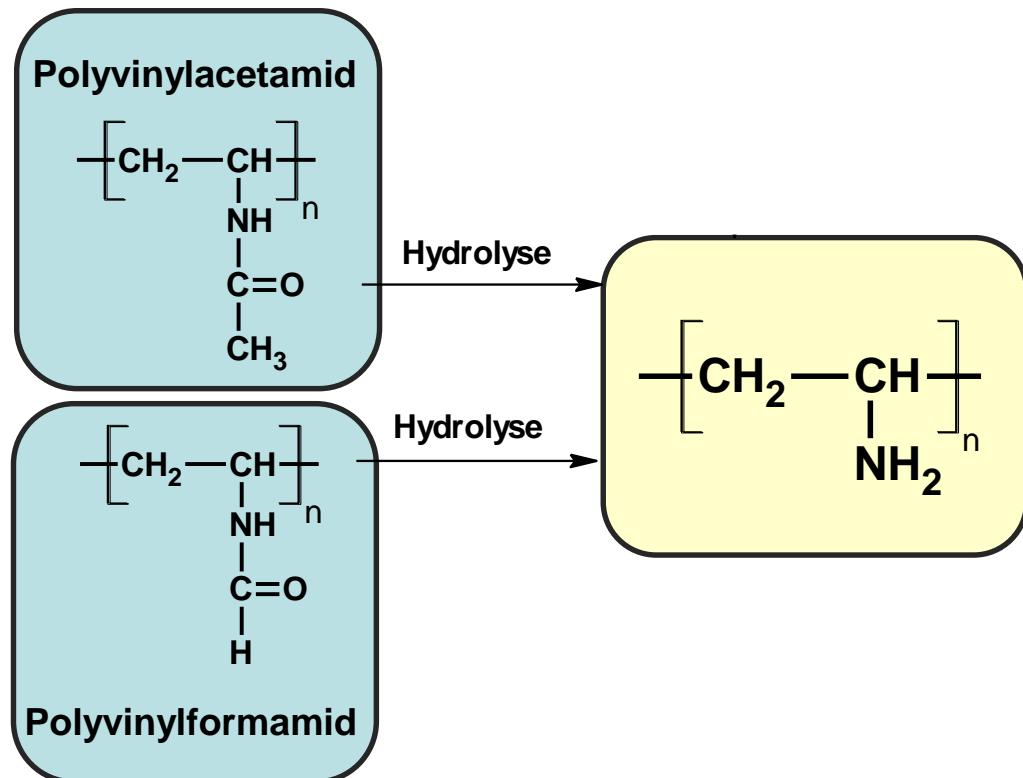
3. Warum sind die nachfolgenden Polymere nicht über eine direkte Polymerisation des Vinylmonomers erhältlich? Wie sind diese aber trotzdem über eine polymeranaloge Reaktion synthetisch zugänglich?

a) Polyvinylamin



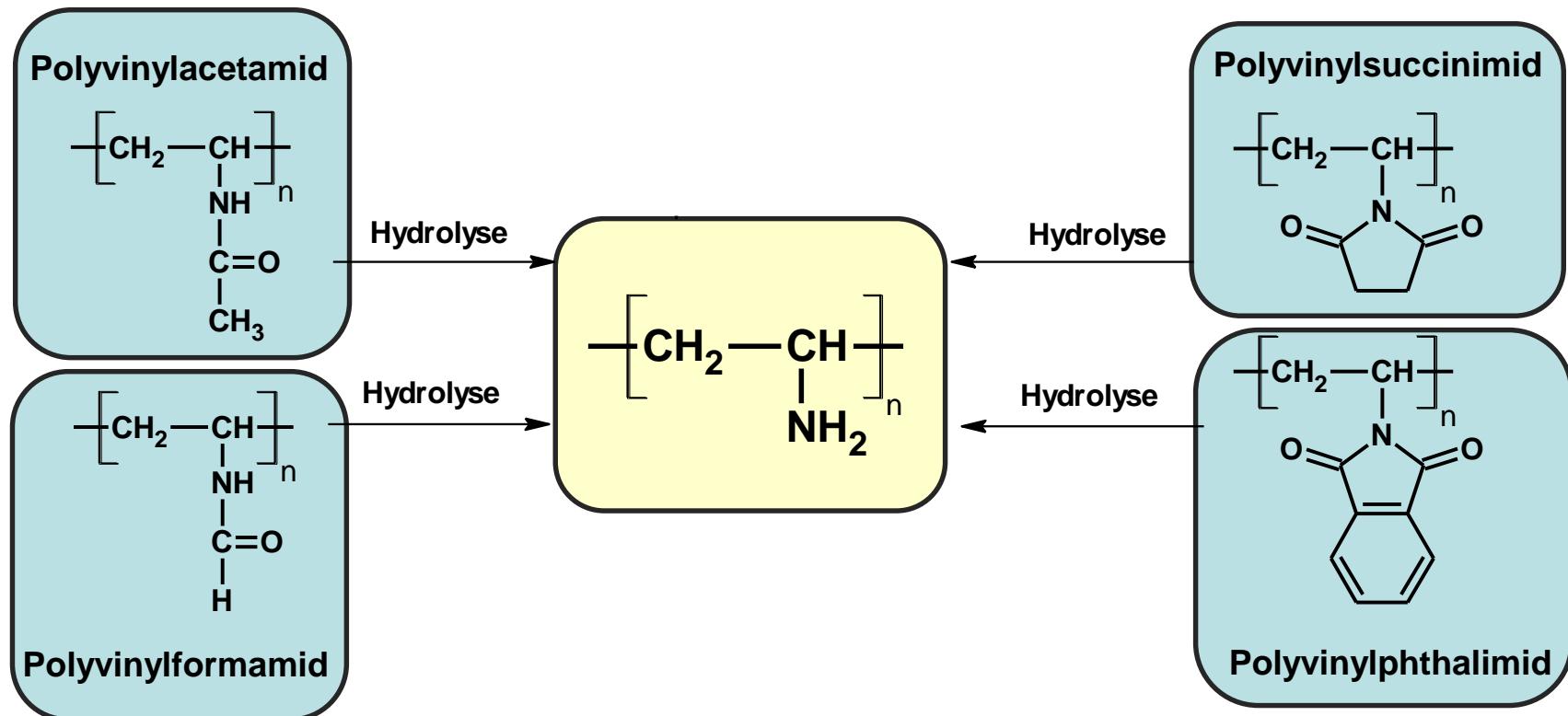
3. Warum sind die nachfolgenden Polymere nicht über eine direkte Polymerisation des Vinylmonomers erhältlich? Wie sind diese aber trotzdem über eine polymeranaloge Reaktion synthetisch zugänglich?

a) Polyvinylamin



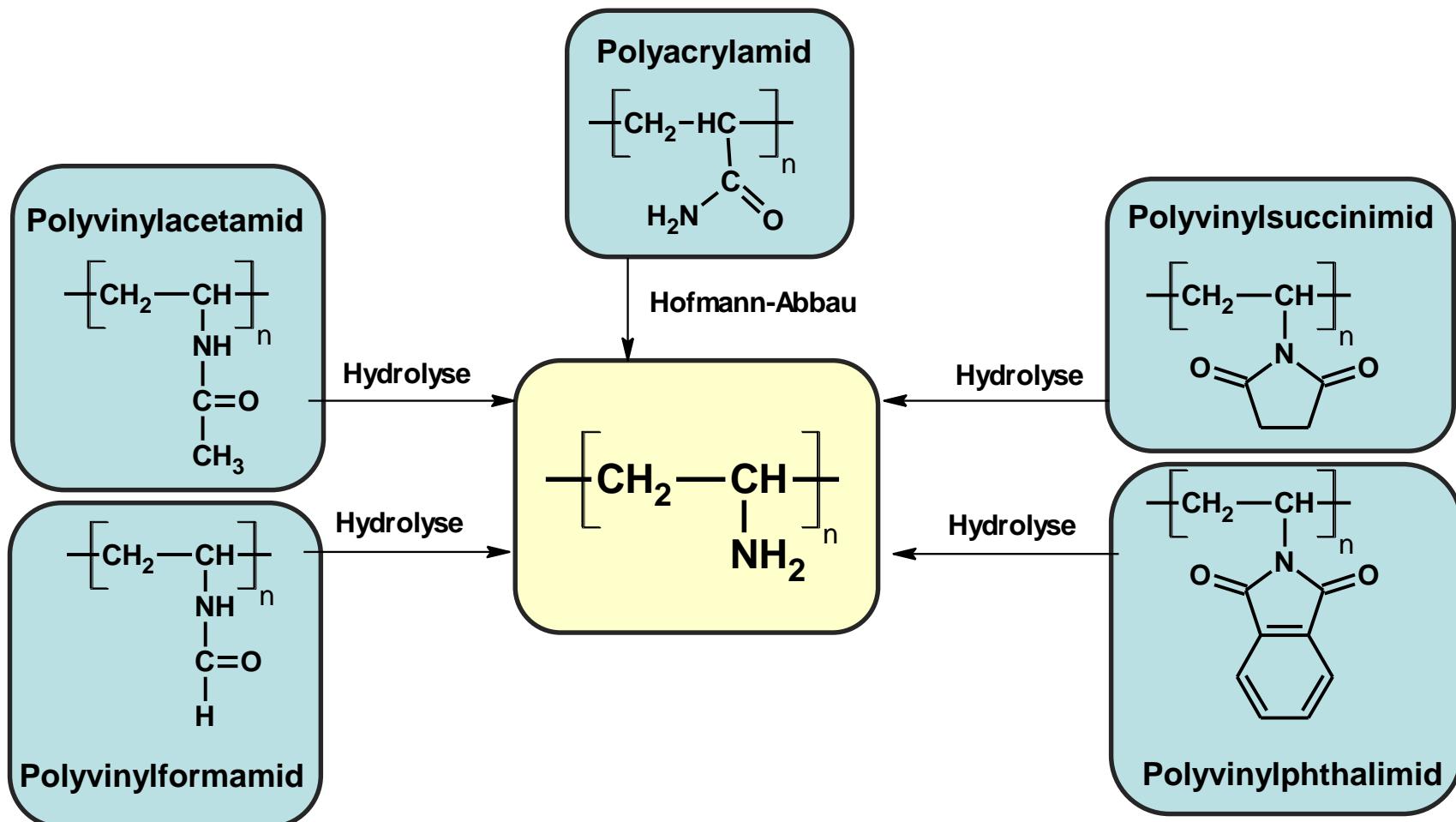
3. Warum sind die nachfolgenden Polymere nicht über eine direkte Polymerisation des Vinylmonomers erhältlich? Wie sind diese aber trotzdem über eine polymeranaloge Reaktion synthetisch zugänglich?

a) Polyvinylamin



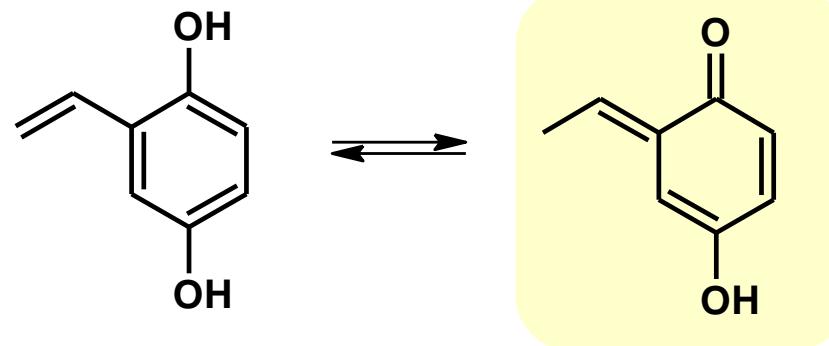
3. Warum sind die nachfolgenden Polymere nicht über eine direkte Polymerisation des Vinylmonomers erhältlich? Wie sind diese aber trotzdem über eine polymeranaloge Reaktion synthetisch zugänglich?

a) Polyvinylamin



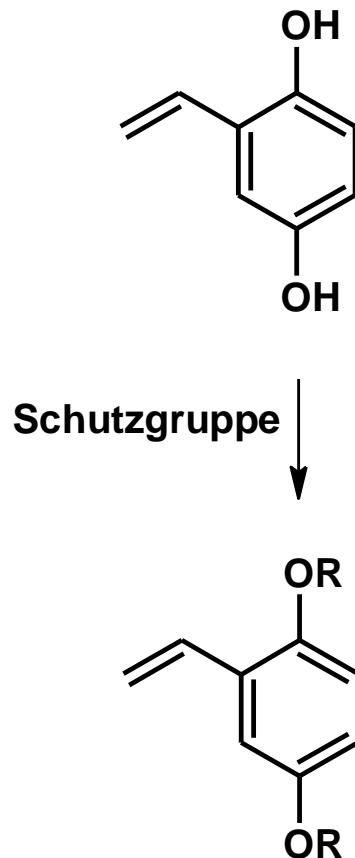
3. Warum sind die nachfolgenden Polymere nicht über eine direkte Polymerisation des Vinylmonomers erhältlich? Wie sind diese aber trotzdem über eine polymeranaloge Reaktion synthetisch zugänglich?

b) Polyvinylhydrochinon



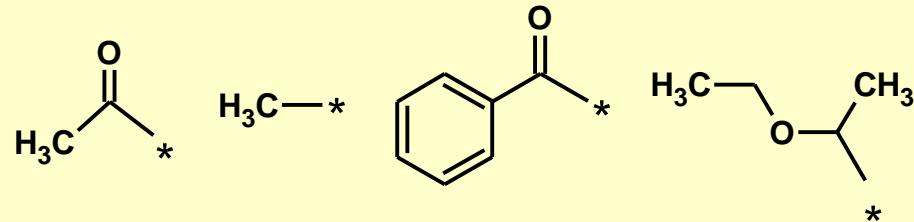
3. Warum sind die nachfolgenden Polymere nicht über eine direkte Polymerisation des Vinylmonomers erhältlich? Wie sind diese aber trotzdem über eine polymeranaloge Reaktion synthetisch zugänglich?

b) Polyvinylhydrochinon



OH-Gruppen werden durch nachträglich schonend entfernbare Schutzgruppen blockiert:

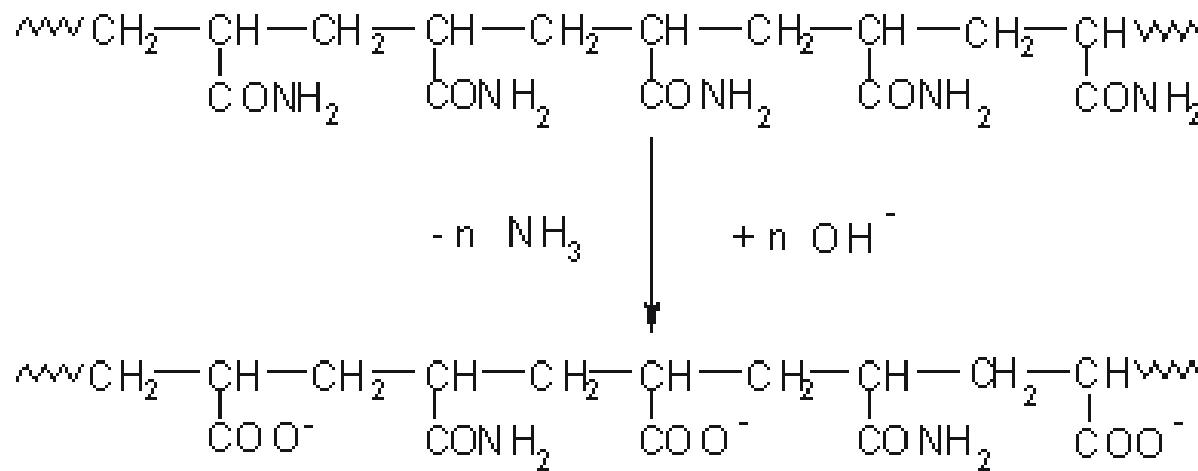
R = Acetyl-, Methyl-, Benzoyl-, 1-(Ethoxy)ethyl-Gruppe



4. a) Wie läuft die basische Verseifung von Polyacrylamid bzw. die basische Hydrolyse von Polyvinylacetat ab? Wie und warum ändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit im Laufe der Reaktion?

basische Verseifung von Polyacrylamid

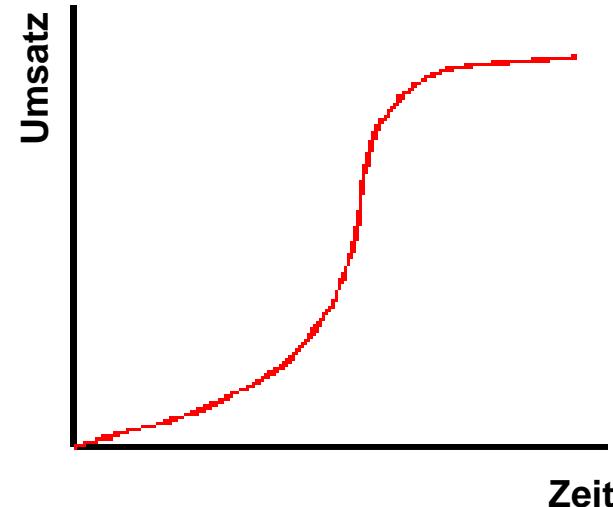
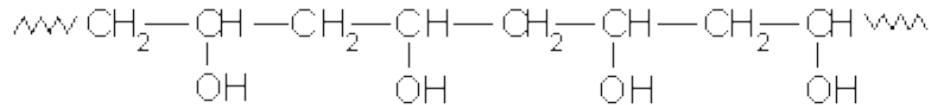
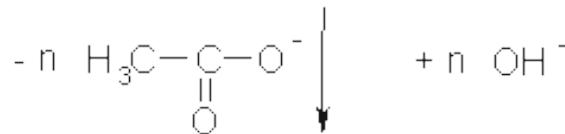
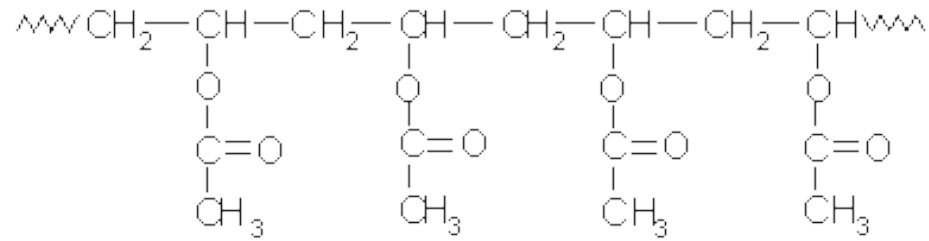
Verzögerung der Reaktion durch Nachbargruppeneffekte.



4. b) Erläutern Sie den Ablauf der basische Hydrolyse von Polyvinylacetat? Wie sieht die Zeit-Umsatz-Kurve aus und warum?

basische Hydrolyse von Polyvinylacetat

Die Hydrolyse wird während der Reaktion erheblich beschleunigt.

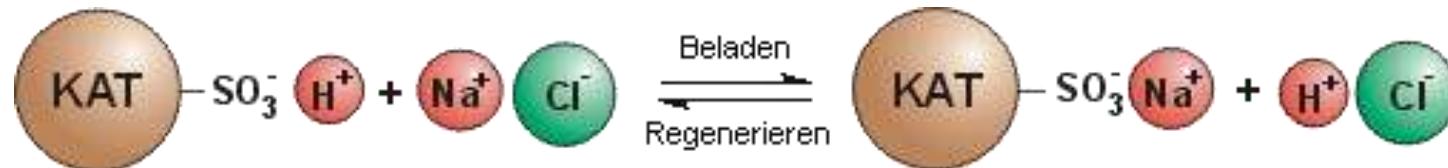


5. Was sind Kunstharz-Ionenaustauscher und wie werden sie synthetisiert?

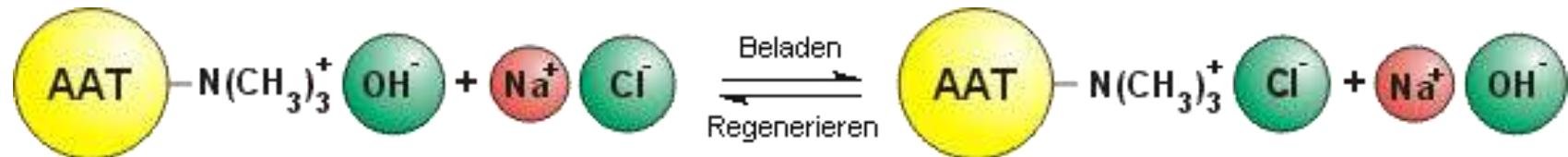
Kunstharz-Ionenaustauscher bestehen aus einem dreidimensionalen, wasserunlöslichen makromolekularen Gerüst (Matrix) aus Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren mit dissoziationsfähigen Gruppen.

Je nach Art des Ionenaustauschers trägt dieser zahlreiche positiv (Anionenaustauscher) oder negativ (Kationenaustauscher) geladene Gruppen.

Kationenaustauscher (KAT)

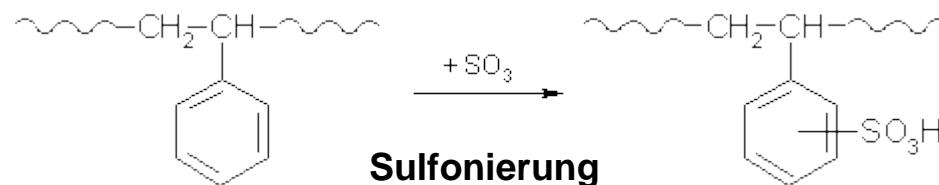


Anionenaustauscher (AAT)

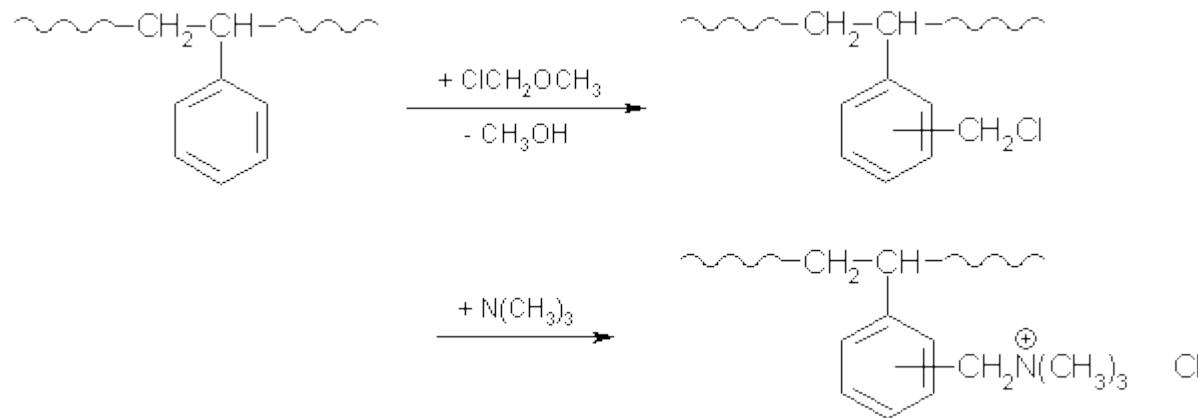


5. Was sind Kunstharz-Ionen austauscher und wie werden sie synthetisiert?

Kationenaustauscher (KAT)



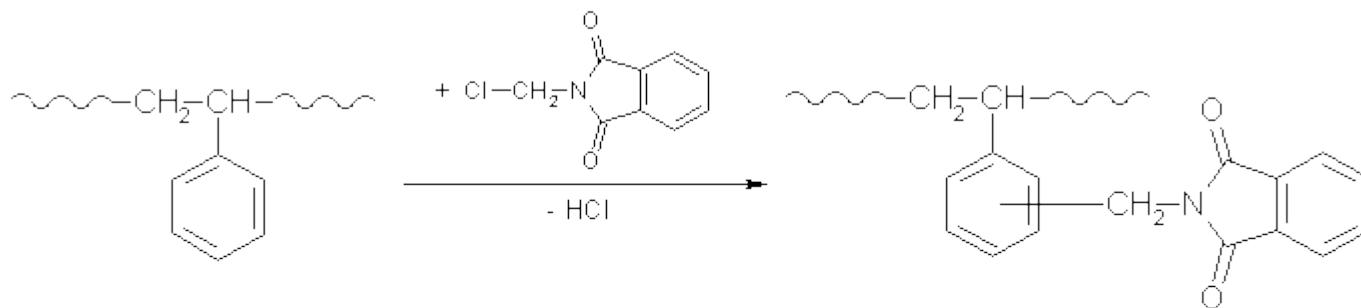
Anionenaustauscher (AAT)



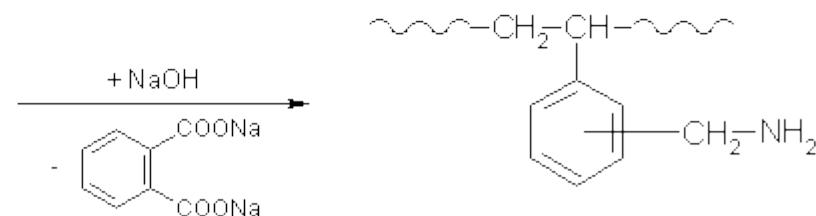
stark basischer Anionenaustauscher

5. Was sind Kunstharz-Ionen austauscher und wie werden sie synthetisiert?

Anionenaustauscher (AAT)



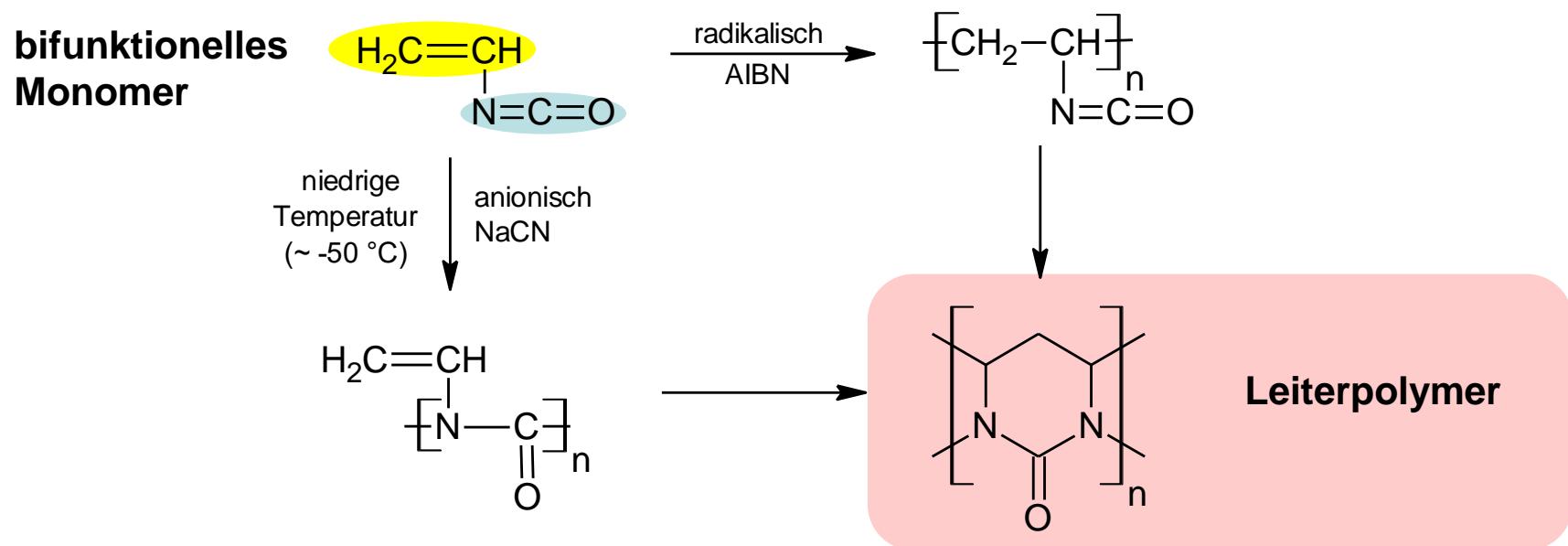
Elektrophile Substitution
mit N -Chlormethyl-
phthalimid



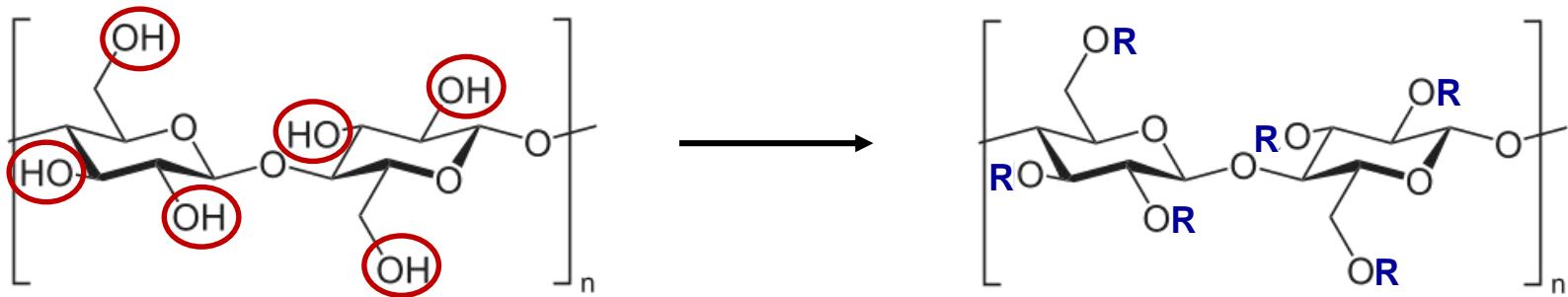
Verseifung

schwach basischer Anionenaustauscher

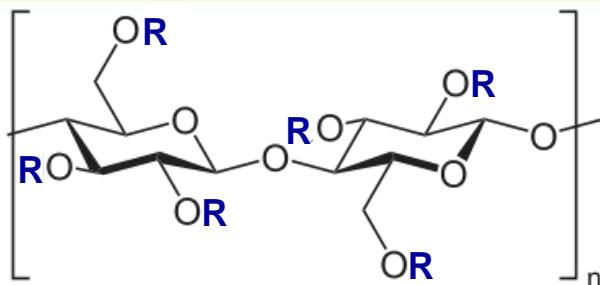
6. Welche Polymerstrukturen können bei der jeweiligen Kettenhomopolymerisation von Vinylisocyanat entstehen? Welche nachfolgenden intramolekularen Reaktionen sind möglich?



7. Nennen Sie mindestens drei Möglichkeiten zur Funktionalisierung von Cellulose.



7. Nennen Sie mindestens drei Möglichkeiten zur Funktionalisierung von Cellulose.



Alkalicellulose

$R = H, Na$

(Cellulose + Natronlauge)

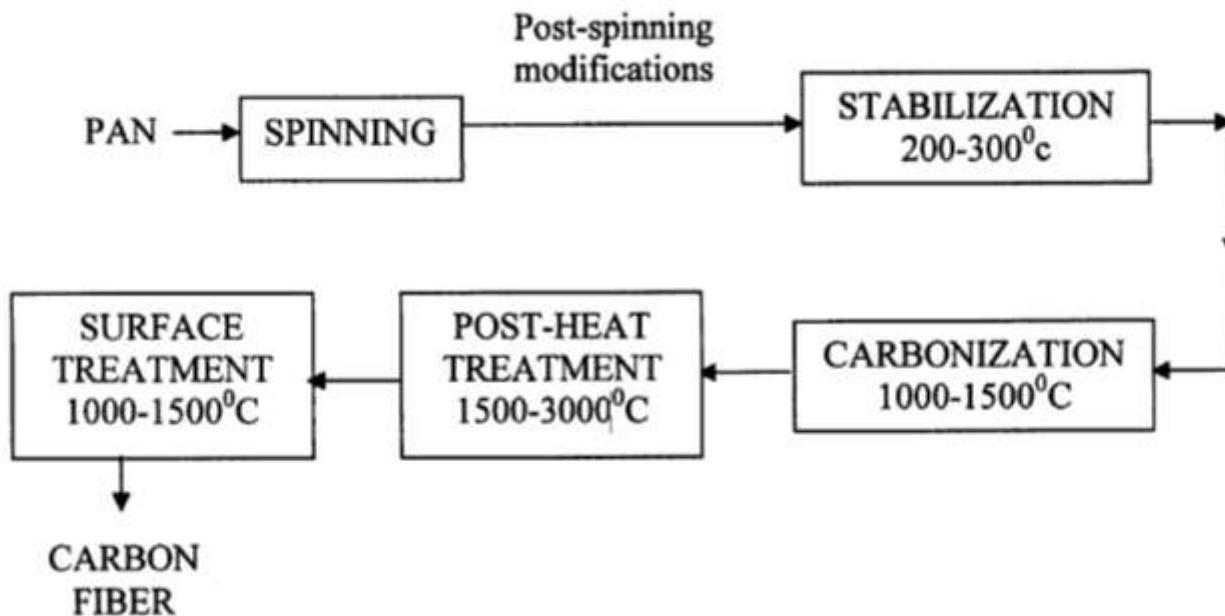
Reste	Verbindung	Agenz
H, CO-CH ₃	Celluloseacetat	Essigsäureanhydrid oder Essigsäurechlorid
H, CO-CH ₂ -CH ₃	Cellulosepropionat	Propionsäure/Propionsäureanhydrid-Gemische
H, CO-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	Cellulosebutyrat	Buttersäureanhydrid oder Buttersäurechlorid
H, NO ₂	Cellulosenitrat	Nitriersäure (konz. HNO ₃ :konz. H ₂ SO ₄ [2:1 bis 1:2])
H, CH ₃	Methylcellulose	Alkalicellulose+Methylchlorid (ΔT , Δp)
H, CH ₂ -CH ₂ -OH	Hydroxyethylcellulose	Alkalicellulose+Ethylenoxid
H, CH ₂ -COOH	Carboxymethylcellulose	Alkalicellulose+Monochloressigsäure (bzw. Natriumsalz)
H, CH ₂ -C ₆ H ₅	Benzylcellulose	Alkalicellulose+Benzylchlorid
H, CH ₂ -CH ₂ -CN	Cyanoethylcellulose	Alkalicellulose+Acrylonitril
H, C(S)SNa	Cellulosexanthogenat	Alkalicellulose+Schwefelkohlenstoff
H, CO-NH ₂	Cellulosecarbamat	Harnstoff

Quelle: RÖMPP Onlinelexikon; C. Cuissinat, P. Navard, T. Heinze *Cellulose* 2008, 15, 75–80.

P. Elsner, P. Eyerer, T. Hirth, *Kunststoffe – Eigenschaften und Anwendungen*, 7. neu bearbeitete erweiterte Auflage, Springer Verlag Heidelberg, 2008, 1317.

8. Erläutern Sie kurz den Ablauf und Mechanismus der Kohlenstofffaserherstellung aus Polyacrylnitril.

Prozessschritte der Kohlenstofffaserherstellung aus Polyacrylnitril (PAN)

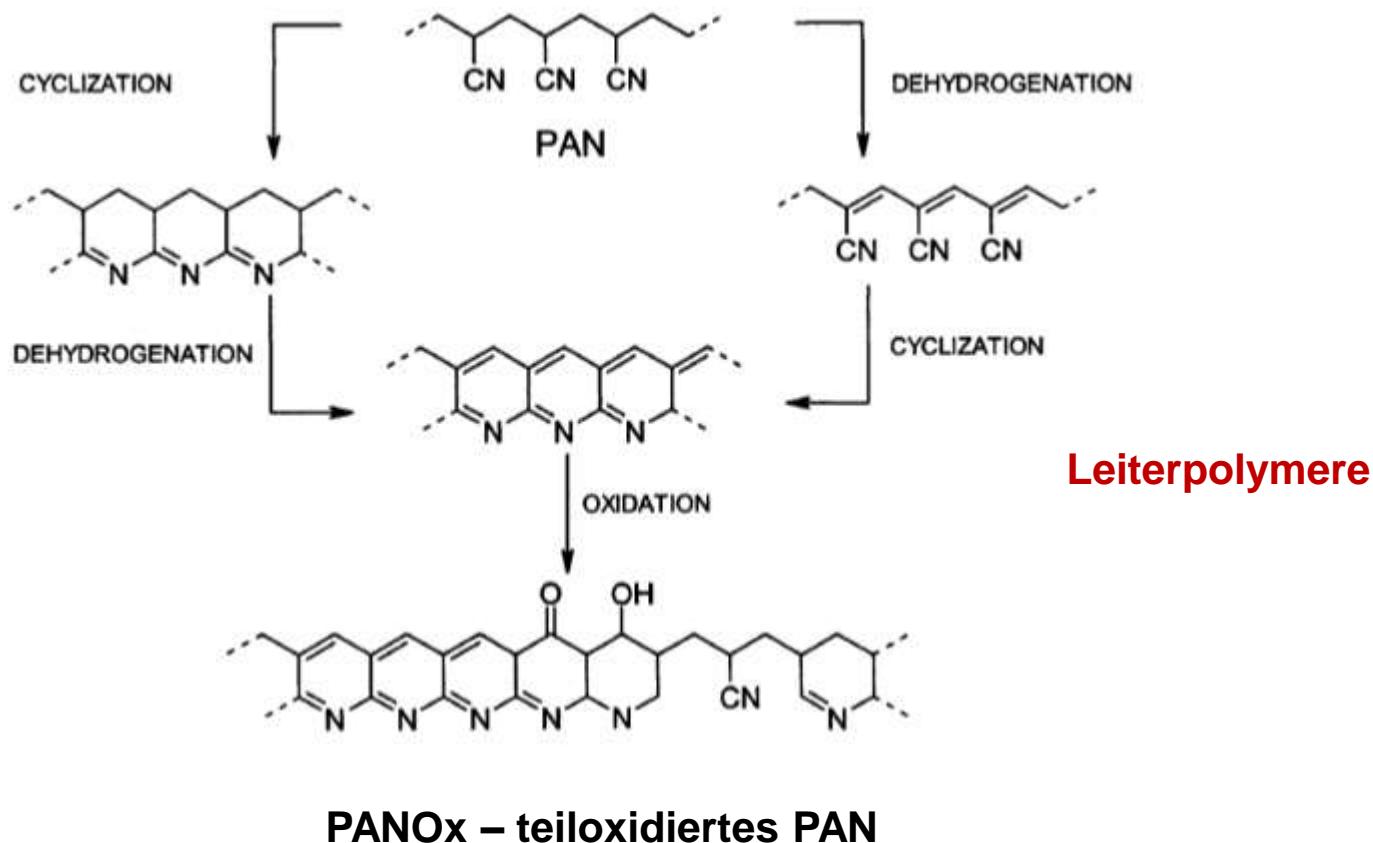


O. P. Bahl, Z. Shen, G. J. Lavin, R. A. Ross, "Manufacture of carbon fibers", in: *Carbon Fibers*, 3. überarbeitete Auflage (Editoren: J. P. Donnet, T. K. Wang, S. Rebouillat, J. C. M. Peng), **1998**, Marcel Dekker, New York, 1–83.

B. Grzyb, *Dissertation*, "Preparation and Characterization of mesophasic Carbon Materials enriched in Nitrogen". TU Wroclaw und Universität Metz, **2003**.

8. Erläutern Sie kurz den Ablauf und Mechanismus der Kohlenstofffaserherstellung aus Polyacrylnitril.

Thermooxidative Stabilisierung von PAN

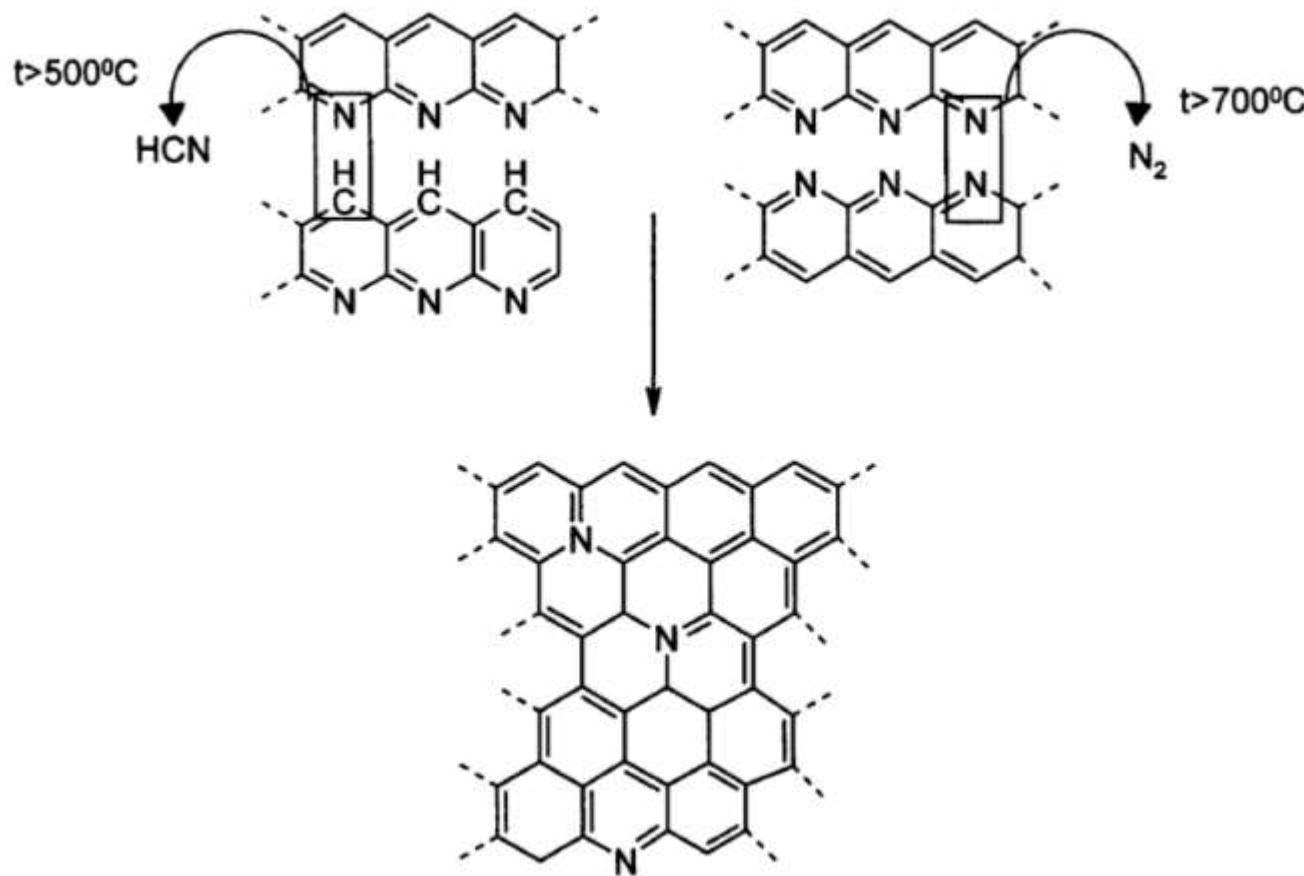


E. Fitzer, D. J. Mueller, *Carbon*, **1975**, 13, 63.

B. Grzyb, *Dissertation*, "Preparation and Characterization of mesophasic Carbon Materials enriched in Nitrogen". TU Wroclaw und Universität Metz, **2003**.

8. Erläutern Sie kurz den Ablauf und Mechanismus der Kohlenstofffaserherstellung aus Polyacrylnitril.

Intermolekulare Vernetzung des PAN_Ox Rückgrates während der Carbonisierung



E. Fitzer, W. Frohs, M. Heine, *Carbon* **1986**, 24, 387–395.

B. Grzyb, *Dissertation*, "Preparation and Characterization of mesophasic Carbon Materials enriched in Nitrogen". TU Wroclaw und Universität Metz, **2003**.