

Vordiplomsprotokoll Makromolekulare Chemie

Prüfer: Prof. Eisenbach
 Beisitzer: Frau Hartmann
 Note: 1,0

E: Wie machen Sie denn Polystyrol?

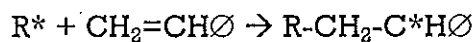
I: Radikalisch.

E: Dann machen Sie mal.

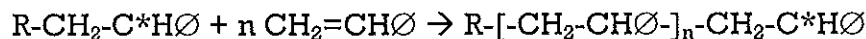
I: Zuerst brauche ich einen Initiator z.B. AIBN der thermisch oder photolytisch zu zwei Radikalen zerfällt.



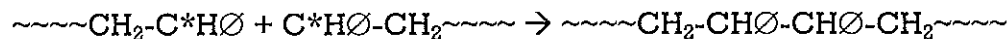
Dann erfolgt die Startreaktion mit dem Styrolmonomer.



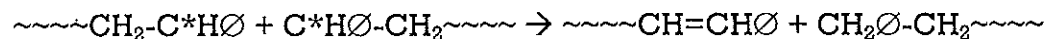
Styrol wird nun n-mal in der Wachstumsreaktion angelagert.



Die Polymerkette wächst solange bis es zum Abbruch kommt. Da gibt es einmal die Rekombination



wobei sich hier der Polymerisationsgrad verdoppelt und die andere Abbruchreaktion ist die Disproportionierung



hierbei wird ein H-Atom übertragen unter Ausbildung einer Doppelbindung. Der Polymerisationsgrad ändert sich hier nicht.

E: Gut. Wie ist das denn mit dem Radikal? Was könnte da passieren?

I: Die Radikale können sich noch bevor eine Startreaktion stattfindet rekombinieren, was aber bedeutet, dass sie unwirksam werden. Ursache hierfür ist der so genannte Käfigeffekt.

E: Genau. Was gibt es denn da für eine Größe? Und was sagt sie aus?

I: Die Efficiency f ist das Verhältnis reaktiv gewordener Radikale zu den insgesamt gebildeten Radikalen.

E: Aha und wo liegt die bei AIBN so?

I: So bei 0,5?

E: Ja so ungefähr. Wie können Sie denn die Efficiency steigern?

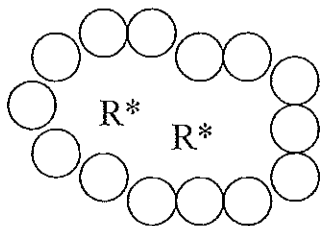
I: Wenn man bei dem AIBN größere Reste hat als die zwei Methylgruppen, dann ist nämlich die Rekombination der Radikale sterisch gehindert.

E: Das wäre eine Möglichkeit. Was könnte man denn noch tun?

I: ?????

E: Malen Sie mal so einen Lösungsmittelkäfig hin.

I:



E: Was muss nun passieren, damit das Radikal wirksam wird?

I: Es muss hinaus diffundieren.

E: Und wie können Sie das nun beeinflussen?

I: Ah! Ich brauche ein niedrig viskoses Lösungsmittel, denn je höher die Viskosität ist, desto mehr ist die Diffusion behindert.

E: Genau! Aber es gibt noch eine Möglichkeit?

I: (noch eine????)

E: Von was ist denn die Diffusion noch abhängig?

I: Mhh. Von der Temperatur?! (er nickt) Dann noch durch Temperaturerhöhung, da die Moleküle in Schwingung versetzt werden und besser diffundieren.

E: Gut. Sie erwähnten vorher den Polymerisationsgrad. Wie sieht der denn hier aus?

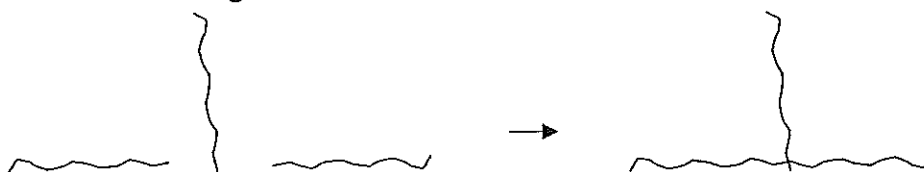
I: $P_n = K \nu$ wobei Kappa der Kopplungsgrad und ν die kinetische Kettenlänge ist. Bei der Rekombination ist $K=2$ und bei der Disproportionierung ist $K=1$

E: Was sagt denn Kappa also aus?

I: Kappa ist die Anzahl der Ketten, die ich brauche um eine tote Polymerkette zu erhalten. (So hat uns das der Dirnberger jedenfalls auf der Abschlussbesprechung erklärt.)

E: (war nicht ganz zufrieden) Da kommen Sie aber für den Fall $K=1$ ins Schwimmen. Zeigen sie mir mal $K=3$

I:



E: Also für Kappa?

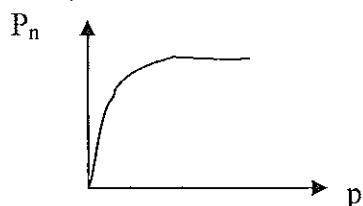
I: Mmh.

E: Schauen Sie sich mal die gebildeten Polymerketten an.

I: Dann ist Kappa die Anzahl der Ketten, aus denen das tote Polymer besteht. (Ich glaube damit war er dann zufrieden.)

E: Ok. Wie sieht denn das Polymerisationsgrad-Umsatz-Diagramm aus?

I:



Bei der radikalischen Polymerisation ist es so, dass man schon bei geringen

Umsätzen einen hohen Polymerisationsgrad bekommt. Die Anlagerung erfolgt ja nur solange, das Polymerradikal aktiv ist.

E: Wie lang ist das?

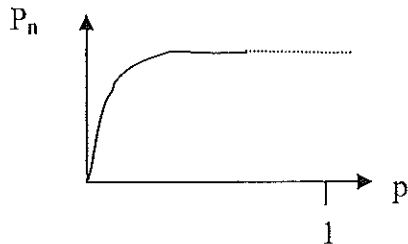
I: So ca. eine Sekunde.

E: Ja. Und ab welchem Umsatz hab ich das Plateau, das Sie da eingezeichnet haben?

I: Ziemlich am Anfang. So bei 10%?

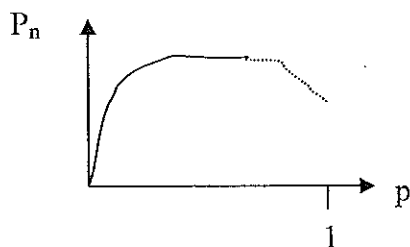
E: Das ist schon fast zuviel. Wie sieht denn sie Kurve gegen Ende aus, also bei 100% Umsatz?

I:



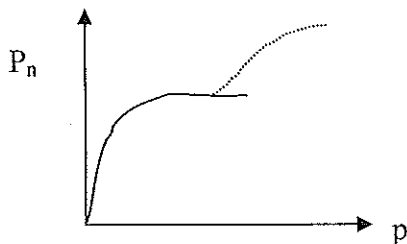
E: Na, überlegen Sie mal. Betrachten Sie mal die kinetische Kettenlänge.

I: Also $U = v_w / v_a = v_w / v_s$ mit $v_a = v_s$ wegen dem Bodensteinschen Stationaritätsprinzip. Ah! Und gegen Ende habe ich nicht mehr so viele Monomere. Also wird v_w kleiner und damit hab ich dann auch kleinere Polymerisationsgrade, die Kurve fällt also wieder.



E: Gut. Was für Probleme ergeben sich denn bei einer radikalischen Polymerisation in Substanz?

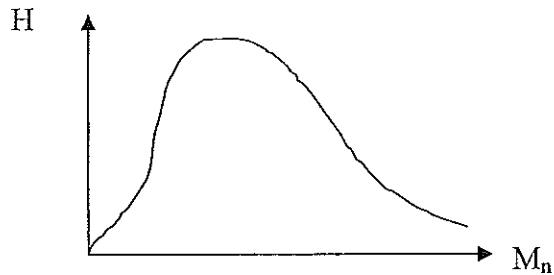
I: Da gibt es den Norrish-Trommsdorff-Effekt. Und zwar mit zunehmendem Umsatz steigt die Viskosität an. Das wiederum hat zur Folge, dass die Diffusion der Polymerketten behindert ist und eine Abbruchreaktion weniger wahrscheinlich wird. Also sinkt v_a . Die kleinen Monomere hingegen können weiterhin diffundieren und werden nach wie vor an die Polymerkette angelagert. Also steigt v_w an und damit habe ich auch einen höheren Polymerisationsgrad und mein Diagramm sieht nun so aus.



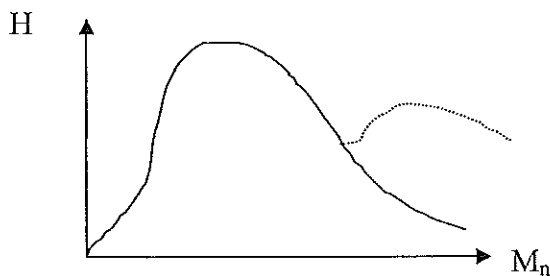
Dadurch, dass auch weiterhin Radikale gebildet werden, und ihrerseits neue Polymerketten starten, welches exotherme Vorgänge sind, beschleunigt sich das System selbst und es kann im Extremfall explodieren.

E: Wie sieht denn nun die Molekulargewichtsverteilung aus. Einmal ohne und mit NT-Effekt.

I: Also die Polydispersität $D = P_w/P_n = (K+1)/K$. Bei der Rekombination ist $D = 1,5$ und bei der Disproportionierung ist $D = 2$. Wir bekommen also eine Schulz-Zimm-Verteilung. Bei $D = 2$ haben wir den Spezialfall der Schulz-Flory-Verteilung. Mein Diagramm sieht ohne NT-Effekt dann so aus.

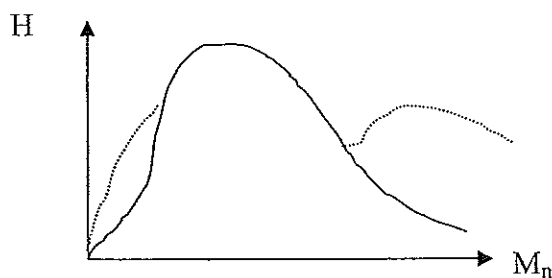


Und mit... mmh. Ich habe ja höhere Molekulargewichte. Vielleicht so?



E: Ja. So ungefähr. Und was ist mit den neu gestarteten Ketten?

I: Da bekomme ich ja nur kurze Ketten mit kleinerem Molekulargewicht. Also brauche ich am Anfang auch noch einen Buckel.



E: Das ist jetzt sehr extrem gezeichnet. Aber ok. Was passiert also mit der Verteilung?

I: Sie wird breiter, polydispenser.

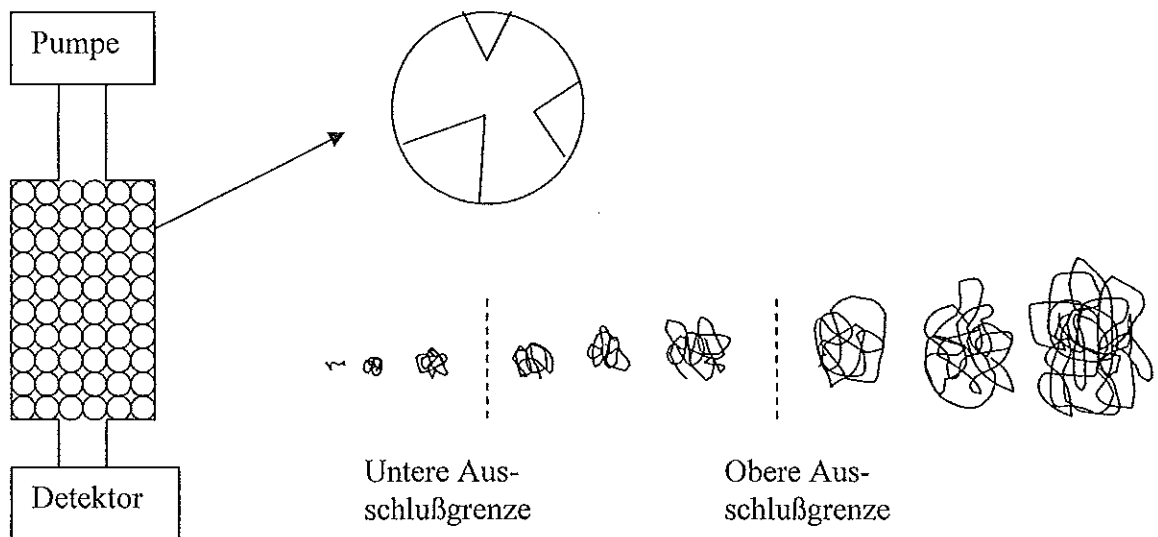
E: Wie bekomme ich denn jetzt so eine Verteilung?

I: Die ganze?

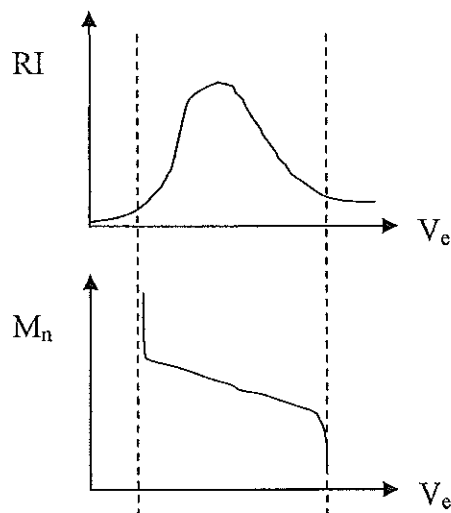
E: Ja.

I: Mit der Gelpermeationschromatographie. Da habe ich eine Säule mit einem Gel, z.B. vernetztes Polystyrol. Die Kugeln haben Poren von unterschiedlicher Größe. Mit einer Pumpe wird nun meine Polymerlösung durch die Säule gepumpt. Dabei können große Polymermoleküle nicht in die Poren eindiffundieren und werden somit als erstes mit einem Detektor am Ende der

Säule eluiert, der beispielsweise den Brechungsindex misst. Kleinere Polymermoleküle haben die Möglichkeit in die Poren zu diffundieren und brauchen deshalb länger bis sie eluiert werden. Dabei gibt es eine obere Ausschlussgrenze, das bedeutet ab einer bestimmten Größe können die Moleküle nicht mehr in die Poren diffundieren, wobei man hier die Größe nicht mehr unterscheiden kann. Genauso gibt es eine untere Grenze, bei der alle genügend kleinen Moleküle auch in alle Poren diffundieren.



Das ganze muss aber zuerst mit Standards von unterschiedlichem Molekulargewicht, die ich kaufen kann, geeicht werden. Der Detektor liefert mir ein Chromatogramm und daraus kann ich eine Eichkurve ableiten.



E: Aha. Wie könnte ich jetzt die Eichkurve genauer machen?

I: ???

E: Na, Sie wollen noch größere Moleküle in der Eichkurve mit drin haben, wie erreichen Sie das.

I: Ich müsste die Poren des Gels größer machen.

E: Genau und wie schaffen Sie das?

- I: Ich brauche ein besseres Lösungsmittel damit das Gel besser quillt und die Poren größer werden.
- E: Genau, aber es gibt noch eine weitere Möglichkeit.
- I: (oh nein nicht schon wieder)???
- E: Was ist denn ein Gel?
- I: Ein vernetztes Polymer. Ah! Ich brauche einen schwächeren Vernetzungsgrad, dann werden die Poren auch größer.
- E: Und was für Probleme ergeben sich aber hier. Stellen sie sich vor Sie haben einen Schwamm in ihrer Säule und sie pumpen die Polymerlösung durch.
- I: Mmh der Schwamm wird zusammen gedrückt? (er nickt) Und das ist dann ja schlecht für die Messung.
- E: Ja. Können Sie ihre Eichkurve jetzt für jedes Polymer einsetzen?
- I: So noch nicht. Denn bis jetzt ist sie noch abhängig vom hydrodynamischen Volumen. Das besagt wie groß ein Polymer in einem bestimmten Lösungsmittel ist. Um eine universelle Eichkurve zu bekommen brauche ich den Staudingerindex $[\eta]$, denn $\log[\eta]M_n$ ist proportional zum hydrodynamischen Volumen. Also wird $\log[\eta]M_n$ gegen V_e aufgetragen.
- E: Gut dann lassen Sie uns bitte kurz alleine.

Fazit: Ich kann mich nur den anderen Protokollen anschließen. Ganz entspannte ruhige Atmosphäre. Durch Fragen hilft er einem auf die Antwort zu kommen, falls man mal nicht weiter kommt und prüft somit das Verständnis. Es ist fast nicht zu glauben, dass er super Prüfen kann aber das Tafelbild manchmal etwas konfus ist.

Vordiplom Markromolekulare Chemie (WeWi)

Datum: 15.04.02

Prüfer: Prof. Eisenbach (E)

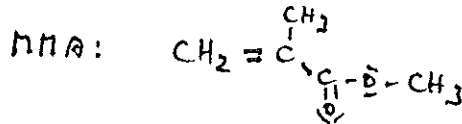
Beisitzer: Dr. Dirnberger

Note: 1,0

Dauer: 30 min

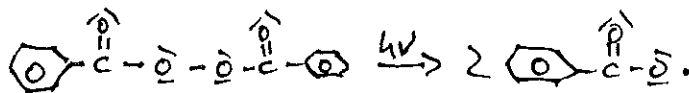
E: Wie würden Sie Plexiglas herstellen?

I: Aus Methymethacrylat, MMA, z.B. durch radikalische Polymerisation

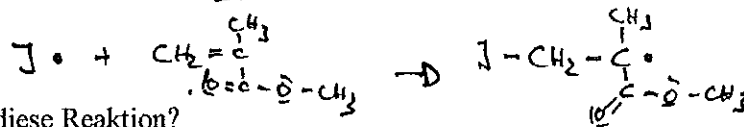


E: Machen Sie mal.

I: Initiator: z.B. Dibenzylperoxid:

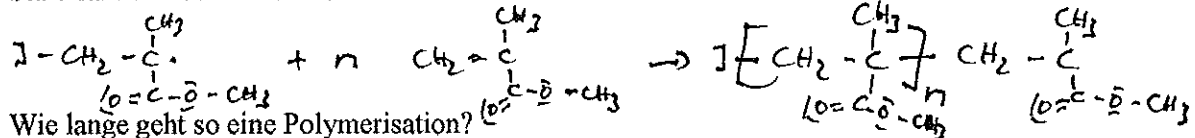


Dann Reaktion:



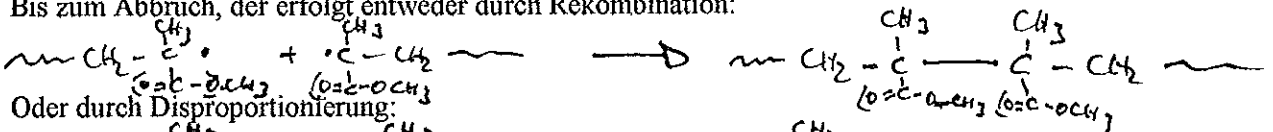
E: Wie nennt man diese Reaktion?

I: Startreaktion. Dann Wachstumsreaktion:

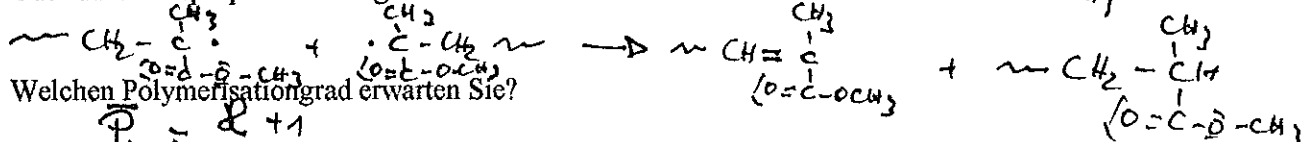


E: Wie lange geht so eine Polymerisation?

I: Bis zum Abbruch, der erfolgt entweder durch Rekombination:



Oder durch Disproportionierung:



E: Welchen Polymerisationsgrad erwarten Sie?

I: $\bar{P}_n = \frac{\kappa + 1}{\kappa}$

E: Das ist aber nicht der Polymerisationsgrad

I: Ok, $\bar{P}_w = \frac{\kappa + 1}{\kappa}$

E: Richtig, und wofür steht dann das Kappa?

I: Für den Kopplungsgrad, der ist bei Rekombination 2 und bei Disproportionierung 1.

E: Das heißt für Kappa?

I: Beschreibt die Art der Abbruchsreaktion.

E: Nicht genau, eigentlich steht Kappa für was anderes.

I: ???

E: Malen Sie mal Fritzen-mäßig Kappa=3 hin.



E: Also...

I: Kappa beschreibt die Anzahl der Moleküle, die beim Abbruch deaktiviert werden.

E: Ja. Was ist jetzt mit dem Polymerisationsgrad?

I: $\bar{P}_n = v \kappa$

E: Wofür steht v?

I: Kinetische Kettenlänge, $v = \frac{V_w}{V_s}$

E: Genau. Wie würden Sie denn technisch PMMA radikalisch polymerisieren?

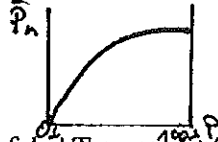
I: z.B. mit Suspensions- oder Emulsionspolymerisation

E: Oder, im einfachsten Fall?

I: Substanzpolymerisation, einfach mit den beteiligten Substanzen.

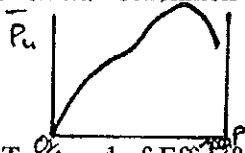
E: Malen Sie für diesen Fall mal ein Umsatz zu Polymerisationsgrad-Diagramm

I: theoretisch würde es so aussehen:



E: (will mich unterbrechen)

I: Aber Sie wollen wahrscheinlich auf den Trommsdorf-Effekt hinaus, dann sieht es folgendermaßen aus:



E: Was ist der Trommsdorf-Effekt?

I: Bei hohem Umsatz geliert das Polymere (deshalb auch Geleffekt genannt), die Wanderung der Polymerketten ist eingeschränkt, was eine geringere Abbruchwahrscheinlichkeit zur Folge hat.

E: Das ist zwar richtig, aber nicht die eigentliche Ursache.

I: Behinderte Abbruchreaktion, aber immer noch werden Radikale nachgebildet

E: (scheint nicht so ganz zufrieden zu sein) Machen Sie mal Kinetik für die hier wichtige Reaktion

I: $V_w = k_w [P \cdot M \cdot] [M]$

E: Also, welche Spezies ist hier wichtig?

I: Naja, das Monomere ändert sich nicht, also muß es die aktive Kette sein.

E: Was ist denn beim Trommsdorf-Effekt sonst noch los?

I: ??

E: Was hab ich denn für eine chemische Reaktion?

I: radikalisches Wachstum

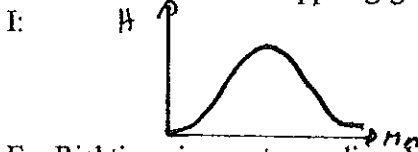
E: Und thermodynamische ?

I: Eine exotherme Reaktion, die Temperatur steigt also an.

E: Genau. Was passiert eigentlich mit dem Polymerisationsgrad bei steigender Temperatur, nimmt der dann auch zu?

I: Nö, nimmt ab, weil zwar die Wachstumsreaktion beschleunigt wird, die Startreaktion aber noch mehr (Dirnberger freut sich, hat das auf der Abschlussbesprechung noch erwähnt)

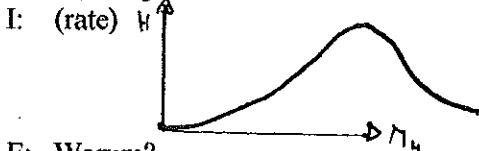
E: Malen Sie mal die zu erwartende Molekulargewichtsverteilung (erstmal ohne Trommsdorfeffekt), und zwar für den Kopplungsgrad 1.



E: Richtig, wie nennt man diese Verteilung?

I: Schulz-Flory-Verteilung

E: Ja, und jetzt malen Sie mal die Verteilung unter Berücksichtigung des Trommsdorfeffekts.



E: Warum?

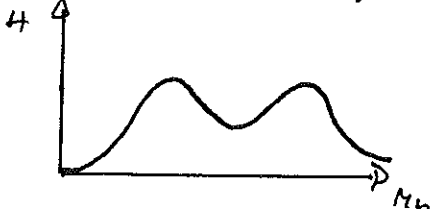
I: Höhere Polymerisationsgrade, weil behinderter Abbruch.

E: Jein, ab welchem Umsatz setzt denn der Trommsdorfeffekt ein?

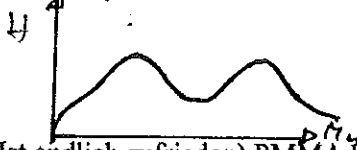
I: So ab 50 %

E: Und was machen wir mit den schon gebildeten Ketten?

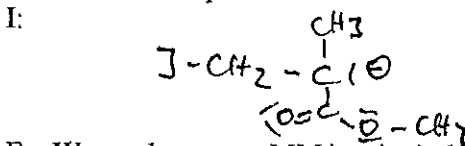
I: erster Buckel aus der Schulz-Flory-Verteilung bleibt erhalten, also zwei Buckel:



- E: OK, ob die Buckel wirklich gleich hoch sind, sei jetzt mal dahingestellt. Und die niedrigen Polymerisationsgrade?
I: Sind auch häufiger vorhanden, weil immer mehr aktive Radikale immer weniger Monomeres zur Verfügung haben. Also:



- E: (Ist endlich zufrieden) PMMA kann man auch anionisch polymerisieren, malen Sie mir mal die wachsende Spezies hin:



- E: Warum kann man MMA anionisch polymerisieren?

I: Stabilisierungseffekte.

E: Richtig, wo denn?

I: Die CH₃-Gruppe rechts oben schiebt Elektronen.

E: Naja, was bedeutet das? (fragender Blick)

I: Ist Quatsch, wir brauchen hier Elektronenziehende Gruppen

E: Und wo ist die hier?

I: C=O>-Gruppe.

E: Richtig, wo kriege ich dann Partialladungen?

I: C=C-Bindung gleicht den elektronenziehenden Effekt aus, linkes C-Atom erhält positive Partialladung

E: Könnte man PMMA auch kationisch herstellen?

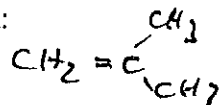
I: Nein, zu ungünstige Polarisierung

E: Nennen Sie mal ein Vinylmonomer, das man kationisch polymerisieren kann. Was ist denn das einfachste Vinylmonomer?

I: Ethen: $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$

E: Ja genau, das kann ich kationisch polymerisieren. Wie krieg ich es hin, dass man noch besser kationisch polymerisieren kann (also durch was für Substituenten) ?

I: Elektronenschiebende Substituenten, z.B: Methylgruppe. So lässt sich z.B. Isobutylene sehr gut kationisch polymerisieren:



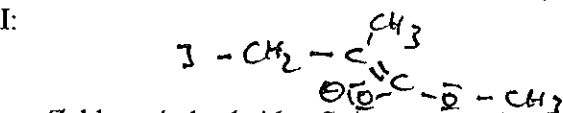
E: Kriegt man bei der anionischen Polymerisation von PMMA hohe Polymerisationsgrade?

I: Nö, es können sich Zyklen bilden.

E: Mit welchen Atomen?

I: C-Atom mit negativer Ladung und...??

E: Malen Sie mal eine mesomere Grenzstruktur hin.



Zyklus mit den beiden C-Atomen, an denen im Monomeren die Doppelbindung sitzt.

(hat mich irgendwie noch draufgeführt, weiß nicht mehr genau wie).

E: Oben haben Sie das Gewichtsmittel M_w erwähnt. Wie würden Sie denn das bestimmen?

I: statische Lichtstreuung.

E: Machen Sie mal.

I: (zeichne Apparatur auf, ist in jedem Buch) Licht mit einer bestimmten Wellenlänge und bekannter Intensität wird eingestrahlt und mit einem Detektor über 90° die Intensität bestimmt.

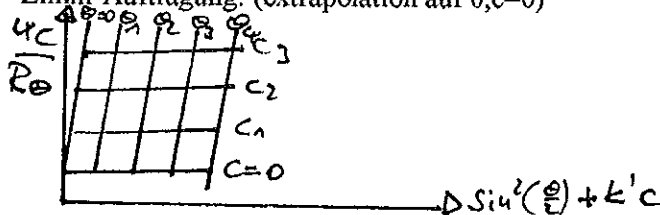
E: Habe ich auch auf der Seite, von der der Lichtstrahl einfällt, Streuung?

I: Ja.

E: OK, und jetzt?

I: Rayleigh-Streuung $R_0 = K \cdot c \cdot M_w$

- E: Was steckt denn in der Konstante drin (nicht ganz genau, nur das wichtige)?
 I: $K \sim 1/\lambda^4$, $K \sim (dn/dc)^2$, $K \sim n$, $K \sim P_0$. λ =Wellenlänge des Lichts, dn/dc = Brechungsinkrement, n =Brechungsindex, P_0 =Formfaktor.
 E: OK, und vom Streuvolumen hängt K auch noch ab. Wie erreichen Sie denn ein möglichst genaues (=differenziertes) Ergebnis?
 I: Entweder kleine Wellenlänge oder hoher Brechungsindex.
 E: Was meinen Sie denn mit hohem Brechungsindex?
 I: (Schweigen im Walde)
 E: Was ist denn mit dem Brechungsindex?
 I: ?????
 E: Worauf beruht denn physikalisch die Lichtstreuung?
 I: Anregung der Eigenschwingungen in den magnetischen Dipolen.
 E: Ja, und welcher Moleküle?
 I: Des Polymeren.
 E: Also ist nicht der Brechungsindex selber wichtig, sondern...?
 I: Der Unterschied der Berchungsindizes.
 E: Und wo steckt der drin?
 I: Im Brechungsinkrement (dn/dc).
 E: Na also. Warum ist es besser, hier was zu ändern, als bei der Wellenlänge?
 I: Die Formel für $R_\theta = K c M_w$ gilt nur, wenn die Teilchengröße kleiner ist als $\lambda/20$, d.h. bei kleinen Wellenlängen kann ich auch bloß kleinere Teilchengrößen bestimmen.
 E: Wofür stand oben das P_0 ?
 I: Formfaktor.
 E: Wofür braucht man denn den?
 I: Man hat je nach Gestalt der Teilchen (z.B. Knäuel, Stäbchen) unterschiedliches Streuverhalten.
 E: Wie werten Sie jetzt aus?
 I: Zimm-Auftragung: (extrapolation auf $\theta, c=0$)



- E: Warum extrapolieren sie auf $c=0$ und $\theta=0$?
 I: ??????
 E: Was ist denn mit obiger Gleichung für R_θ ? Gilt die immer?
 I: Nein, ich muß Virialkoeffizienten hinzufügen, also $R_\theta = K c M_w + A_2 c + A_3 c^2$ usw. Diese Virialkoeffizienten fallen dann für $c=0$ weg.
 E: Und bei $\theta=0$?
 I: Formfaktor fällt weg.
 E: OK, und wofür stehen die Steigungen der Geraden für $c=0$ und $\theta=0$?
 I: Bei $c=0$ für A_2 und bei θ ?????
 E: Für $\langle s \rangle$. Würden Sie mal bitte kurz rausgehen?

Fazit: Der mit Abstand beste Prüfer, den ich bis jetzt erlebt habe, die Atmosphäre ist immer freundlich und ruhig. Prof. Eisenbach lässt einen immer ausreden, hilft bei Fehlern und Hängern wo er kann, und nimmt einem diese auch nicht übel, wenn man halbwegs selber wieder den Ausweg findet.

- Welche Arten von Polyreaktionen gibt es?

Stufenwachstumsreaktionen und Kettenwachstumsreaktionen

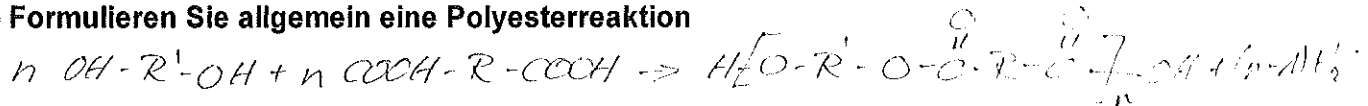
- Welche Stufenwachstumsreaktionen kennen Sie und warum heißen sie so?

Addition und Kondensation, die Reaktion läuft in Stufen ab. Erst entstehen kleinere Oligomere, die dann wiederum miteinander zu Polymeren reagieren.

- Nennen Sie Beispiele für die Polykondensation.

Polyamide, Polyester

- Formulieren Sie allgemein eine Polyesterreaktion



Das Gleichgewicht lässt sich durch Entziehen des Wassers verschieben.

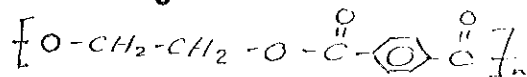
- Wie hängen Umsatz und Polymerisationsgrad zusammen?

Carothersgleichung : $P = 1/(1-p)$

- Wie sieht die Polymerisationsgradverteilung aus?

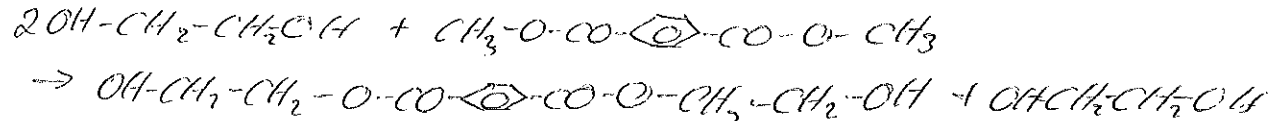
Schulz-Flory

- Wie sieht das ganze nun bei PET aus? Wiederholungseinheit?



- Wie stellt man es her?

Umesterung von Dimethylterephthallat mit Ethylenglykol im Überschuss, es entstehen Oligomere, dann Glykol verdampfen, Reaktion der Oligomere miteinander, wobei wiederum Ethylenglykol frei wird.



- Nebenreaktionen?

? nach Hilfe: Ringbildung (Etherreaktionen des Ethylenglykols???)

- Bei welchen Temperaturen findet die Reaktion statt? Siedepunkt des Ethylenglykols?

? nach Hilfe: 160-180°C

- Was für eine Art Polymer ist PET?

Thermoplast, wenn man ihn streckt entstehen Fasern mit teilkristallinen Bereichen

- Was ist die Glasübergangstemperatur?

Oberhalb dieser Temperatur beginnt ein amorphes Material zu fließen

- Wie kann man die Molmasse eines Polymers absolut bestimmen?

Membranosmose (Aufzeichnen der Apparatur, kurzes Erklären des Prinzips)

- Und relativ?

GPC (Aufzeichnen der Apparatur, kurzes Erklären des Prinzips)

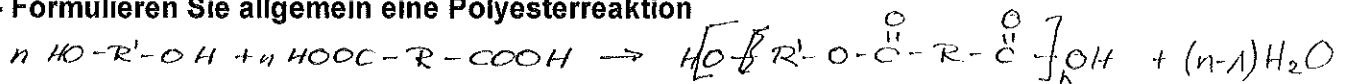
- Wie eicht man sie?

Zeichnen der Eichkurve

- Wie bestimmt man v_0 und v_1 ?

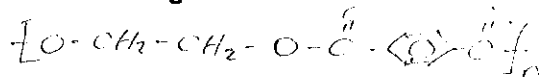
mit sehr großen, bzw. sehr kleinen Molekülen (aber nicht mit dem Lösungsmittel)

- Welche Arten von Polyreaktionen gibt es?
 Stufenwachstumsreaktionen und Kettenwachstumsreaktionen
- Welche Stufenwachstumsreaktionen kennen Sie und warum heißen sie so?
 Addition und Kondensation, die Reaktion läuft in Stufen ab. Erst entstehen kleinere Oligomere, die dann wiederum miteinander zu Polymeren reagieren.
- Nennen Sie Beispiele für die Polykondensation.
 Polyamide, Polyester
- Formulieren Sie allgemein eine Polyesterreaktion

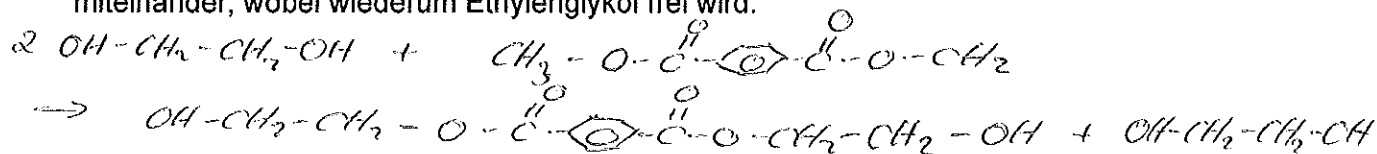


Das Gleichgewicht lässt sich durch Entziehen des Wassers verschieben.

- Wie hängen Umsatz und Polymerisationsgrad zusammen?
 Carothersgleichung : $P = 1/(1-p)$
- Wie sieht die Polymerisationsgradverteilung aus?
 Schulz-Flory
- Wie sieht das ganze nun bei PET aus? Wiederholungseinheit?



- Wie stellt man es her?
 Umesterung von Dimethylterephthallat mit Ethylenglykol im Überschuss, es entstehen Oligomere, dann Glykol verdampfen, Reaktion der Oligomere miteinander, wobei wiederum Ethylenglykol frei wird.



- Nebenreaktionen?
 ? nach Hilfe: Ringbildung (Etherreaktionen des Ethylenglykols???)
- Bei welchen Temperaturen findet die Reaktion statt? Siedepunkt des Ethylenglykols?
 ? nach Hilfe: 160-180°C
- Was für eine Art Polymer ist PET?
 Thermoplast, wenn man ihn streckt entstehen Fasern mit teilkristallinen Bereichen
- Was ist die Glasübergangstemperatur?
 Oberhalb dieser Temperatur beginnt ein amorphes Material zu fließen

- Wie kann man die Molmasse eines Polymers absolut bestimmen?
 Membranosmose (Aufzeichnen der Apparatur, kurzes Erklären des Prinzips)
- Und relativ?
 GPC (Aufzeichnen der Apparatur, kurzes Erklären des Prinzips)
- Wie eicht man sie?
 Zeichnen der Eichkurve
- Wie bestimmt man v_0 und v_i ?
 mit sehr großen, bzw. sehr kleinen Molekülen (aber nicht mit dem Lösungsmittel)

Prüfer: Prof. Eisenbach (E)
Beisitzer: Dr. Dirnberger
Note: 1.0
Dauer: 30 min

E: Synthese, wie wird Polyethylen (PE) gemacht?

I: radikalisch u.a.

E: Schreiben sie mal!

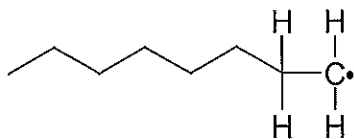
I: Initiator: R-O-O-H
AIBN

E: also,... ihre Initiatoren nimmt man nicht in der Industrie (murmelnd)

I: hmhm,...

E: Zeichnen sie mal das radikal. ~~synthetische~~ ^{Ethylen} polymer hin.

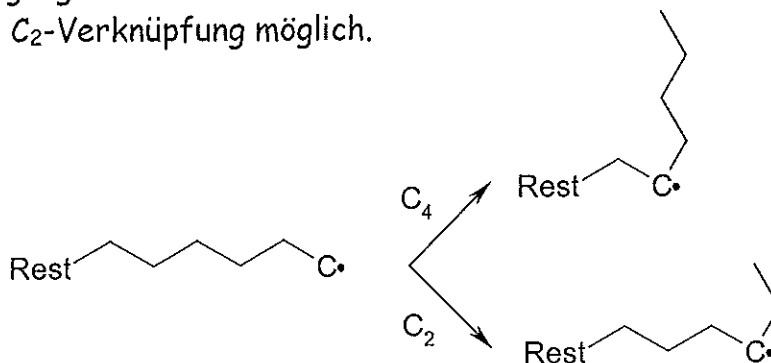
I:



E: Wie sieht es nun damit aus?

I: Übertragungsreaktion.

C₄ - und C₂-Verknüpfung möglich.



E: Richtig, man erhält wachsartige Polyethylene.

Überlegen sie, was es noch gibt.

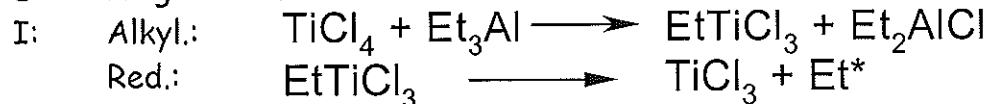
I: Ja klar, Ziegler-Natta.

E: (grinsend) Also machen sie mal.

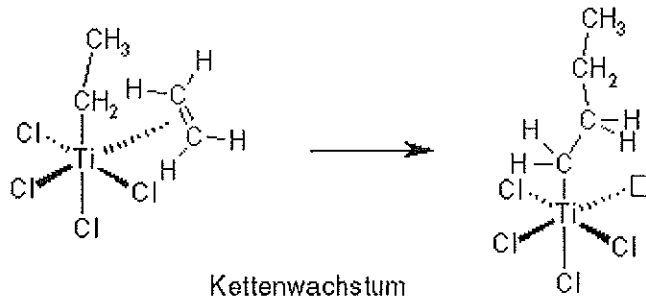
I: Voraussetzung: Übergangsmetallsalz IV - VI Nebengr.: TiCl₄, TiCl₃, u.a.
organometallische Verbdg. I - III Hauptgr.: Et₃Al

Diese reagieren in Alkylierung und Reduktion miteinander.

E: Zeigen sie mir mal die Reduktion.



Monometallischer Mechanismus:



Cis-Öffnung:

Ti-Alkyl-Bindung sowie die π -Bindung werden geschwächt und gleichzeitig geöffnet, sodass es zu einer Insertion kommt.

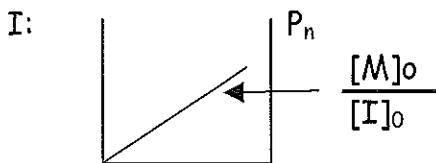
E: Geht's auch bei anderen Monomeren?

I: Propen: bestimmte Koordination an den Ti-Komplex, da wegen dem Methylrest das Propylen polar ist. Das C-Atom mit Methyl-Gruppe wechselwirkt also mit dem Alkylrest, das andere C-Atom mit dem Titan, dann cis-Öffnung. Die Methyl-Gruppe ragt aus sterischen Gründen weg vom Komplex.

E: Was für eine Polymerisation ist das im Prinzip, ausser natürlich eine Polyinsertion?

I: Anionisch.

E: Richtig, das Titan ist das Kation und der Alkylrest das Anion. Was erwarten sie für eine P_n -Verteilung?



Umsatz p

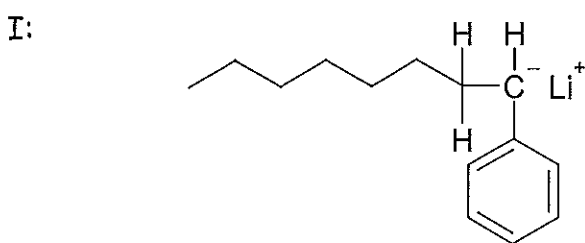
E: Ist zwar richtig, ich wollte aber die Verteilung!

I: Als ich nach kurzer Zeit Poisson sagte, wusste ich sofort, dass es falsch war und sagte dies auch sofort.

E: Warum ist es nicht Poisson? Betrachten wir mal Styrol. Wie kann man das machen?

I: In bezug auf Poisson natürlich anionisch.

E: Zeichnen sie mal hin.



E: Bedingungen für Poisson?

I: schnelle Startreaktion in bezug Wachstumsreaktion ($v_s \gg v_w$)

kein Abbruch, keine Übertragung

alle Keime wachsen gleichzeitig mit der gleichen Wahrscheinlichkeit

⇒ enge Verteilung

E: Haben sie das bei Ziegler-Natta? Schauen wir mal die Schritte an!

I: Startreaktion zu langsam, wegen der vorgeschalteten Alkylierung und Reduktion.

- E: Ja.
- I: Abbruch und Übertragung braucht man nicht beachten, schließt man ja aus.
- E: Wie bitte?
- I: Ich kenne halt kein Abbruch oder eine Übertragung. Habe mir jedenfalls keine aufgeschrieben.
- E: Gibt es aber. Er sagte nun so was ähnliches wie: Hydridionenbildung.
- I: Aja, der Polymerschwanz am Titan kann ein H-Atom vom zweiten C-Atom in bezug auf das Titan abspalten und dem Titan geben: Hydrid-Bildung. Am Polymer entsteht dadurch eine endständige Doppelbindung.
- E: Sehen sie - gibt's doch! (lachte=
- I: Dann noch die Bedingung mit der gleichen Reaktivität.
- E: Liegt das vor?
- I: ?
- E: Wo findet denn die Reaktion am Komplex statt?
- I: An der Ti-Alkylrest-Bindung?!
- E: Jein, wo genau? Der Ort am Komplex?!
- I: ???
- E: Wo liegt denn das Titan im Komplex?
- I: Zentral, ist ja das Zentralatom.
- E: Jein, es liegt an der Oberfläche, da die freie Koordinationsstelle es frei macht.
- I: Oh ja, richtig. Soweit hab ich nicht gedacht.
- E: Vergleichen sie mal mit einem Sandhaufen?!
- I: (jetzt fiel der Groschen) Natürlich, kein Korn gleicht dem anderen. Es gibt nicht sehr viele von diesem Komplex und damit von dieser aktiven Spezies. Poisson verletzt. Es gibt auch noch andere aktive Zentren. Die Alkylierung und die Reduktion sind ja schließlich komplex genug.
- E: Richtig. Was für Polyethylen entsteht eigentlich?
- I: HDPE (=High-Density-PE)
- E: P_w/P_n von Poisson?
- I: Eins.
- E: Kennen sie noch höhere?
- I: $P_w/P_n = 2$ bei der Schulz-Flory-Verteilung (Spezialfall der Schulz-Zimm-Verteilung)
- E: Was ist eigentlich HDPE?
- I: Es gibt da noch LDPE (=Low-Density-PE). Bei HDPE hat man eine höhere Dichte, da es mehr kristallin Bereich und damit eine höhere Packungsdichte hat als bei LDPE.
- E: Wo schätzen sie HDPE zwecks P_w/P_n ein?
- I: Dazwischen???
- E: ?? Naja.
- I: Über zwei? (ich wollte gern sagen, weit über zwei, da ich mal im Elias für die Uneinheitlichkeit $U = P_w/P_n - 1 \approx 30$ gelesen hatte. War mir aber nicht sicher).
- E: so 15-20 mal höher.
- I: aja! (nun erwähnte ich meine 30 von oben, was er bejahte)
- E: OK, wie sieht es den mit der Bestimmung der Verteilung aus?

- I: Wollen sie gleich die ganze Verteilung (ich dachte an GPC) oder reicht es ihnen einzeln?
- E: Machen sie mal.
- I: Dann nehme ich das Zahlenmittel M_n
- E: Wie bestimmen sie das?
- I: Über Membranosmose. Absolutmethode. Bestimmung mit Hilfe der kolligativen Eigenschaften.
- E: Prinzip?
- I: Pfeffer'sche Zelle mit reinem Lösungsmittel (LM) & der Lösung (Lösg) hingezeichnet. Chem. Potential $\mu = \mu_0 + R * T * \ln a$ mit $a = f * x$ (a: Aktivität für nicht ideale Lösung, f: Fugazität (hier steckt Nicht-Idealität drin). x: Molebruch).
- Reines LM $x=1$: $\mu = \mu_0$
- Lösg.: $x, f < 1$: $\mu < \mu_0$
- \Rightarrow Treibkraft ist der Ausgleich des chem. Potentials des LM über Diffusion durch die semipermeable Membran.
- LM-Diffusion. Flüssigkeitsspiegel ändert sich. Osmotischer Druck im osmotischen Gleichgewicht (Bedingung: $\Delta\mu = 0$) ist π .
- E: Richtig. Bekommen sie wirklich M_n ? Also stellen sie sich mal vor, sie könnten die einzelnen PM-Ketten mit einer Pinzette rauspicken.
- I: Polydisperses System. M_n kann nur Mittelwert sein.
- E: Das ist richtig, aber ich meine was anderes!
- I: Meinen sie die Fehlergrenze des Systems?
- E: Ja.
- I: Messbereich ist 10^4 - 10^6 .
- 10^6 : hohes Molekulargewicht bei kleiner Konzentration führt dazu, dass vielleicht nur eine PM-Kette im System schwimmt, was zu geringeren Wechselwirkungen mit dem LM führt. Daraus folgt ein höheres chem. Potential auf der LM-Seite und daraus ein niedrigerer osmotischer Druck, da nicht mehr so viel ausgeglichen werden muss.
 \Rightarrow die obere Grenze ist damit messtechnisch bedingt. Messung kleiner Drücke liegt heute bei 100 Pa.
- 10^4 : die Verteilung besagt, dass auch kleine PM und damit kleine Moleküle im System auftreten. Die können mit der Membran wechselwirken & auch ins reine LM diffundieren.
 \Rightarrow chemisches Potential von LM wird erniedrigt $\Rightarrow \pi$ wird kleiner $\Rightarrow M$ wird kleiner.
- E: Richtig. Allgemein müssen sie bei M-Werten der Absolutmethode immer etwas höhere Annehmen.
- I: Ja.
- E: Ok, das wars! Lassen sie uns kurz allein.

Fazit:

Ich kann nur die alten Protokolle zitieren. Angenehmer Prüfer. Entspannte Atmosphäre. Er lässt erzählen solange es richtig ist. Er hackt nach, wenn ihn was interessiert. Fehler sind erlaubt (steht zu euren Fehlern). Er versucht euch wieder auf die richtige Fährte zu locken. Daran erkennt er auch, ob man ein Verständnis besitzt oder nur Auswendiges wissen hat?