

# Radikalische Polymerisation

Bei der radikalischen Polymerisation reagieren Radikale mit Monomeren um Polymere zu bilden.

Die Polymerisationsreaktion lässt sich in folgende drei Schritte einteilen:

- **Kettenstart** (auch als Initiation oder Primärreaktion bezeichnet)
- **Kettenreaktion** (auch Aufbau- oder Fortpflanzungsreaktion oder Propagation genannt)
- **Kettenabbruch** (Termination)

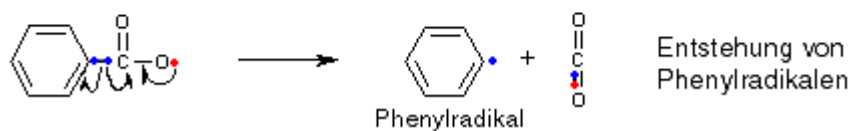
## Kettenstart

Zum starten der Reaktion dient ein sogenannter "Starter". Ein häufig verwendeter Starter ist Benzoylperoxid. Dieses Molekül bildet Radikale (die gebogenen Pfeile zeigen die Wanderung einzelner Elektronen):

1) Zerfall von Benzoylperoxid:



2) Abspaltung von Kohlendioxid:

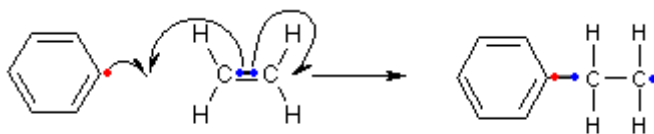


Die radikalische Polymerisation könnte mit dem im ersten oder im zweiten Schritt entstandenen Radikal ablaufen.

Aufgabe 1: Recherchieren Sie, weshalb gerade Benzoylperoxid als Starter eingesetzt wird!

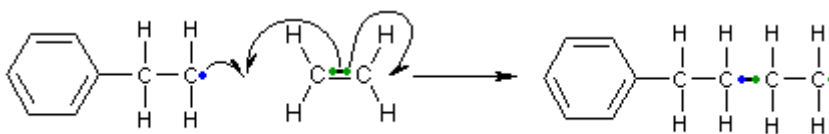
## Kettenreaktion

Das entstandene Phenylradikal (Phenyl ist die Bezeichnung von Benzolresten) mit seinem ungepaarten Elektron greift nun elektrophil an der Doppelbindung eines Ethenmoleküls an. Nähert sich das Starterradikal dem Ethenmolekül, spaltet es die Doppelbindung und geht mit einem Kohlenstoffatom des Ethens eine Bindung ein. Durch das verbleibende ungepaarte Elektron ist das neue Molekül wieder ein Radikal (nur jetzt ein größeres).



Reaktion eines Phenylradikals mit Ethen

Das neue Radikal kann dann mit einem weiteren Ethenmolekül reagieren und die Molekülkette verlängern. Da diese Reaktion immer weiter so abläuft, nennt man diesen Schritt die Kettenreaktion.



Kettenwachstum bei Polyethen

Aufgabe 2: Wie lang kann die Kettenreaktion ablaufen?

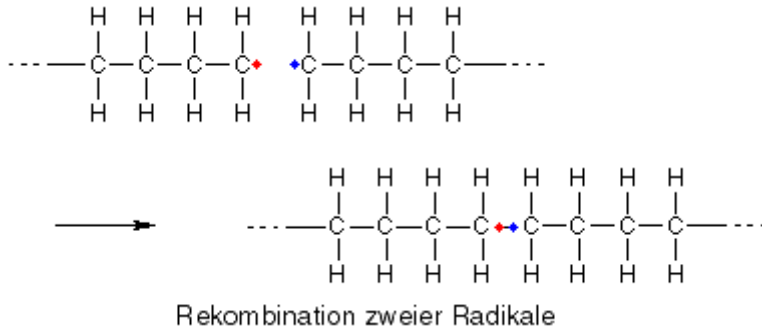
Aufgabe 3: Bei welchen Reaktionsbedingungen sollte die radikalische Polymerisation ablaufen?

## Kettenabbruch

Der Abbruch einer radikalischen Kettenreaktion geschieht häufig durch direkte Reaktion von Radikalen miteinander oder durch Disproportionierung.

### Kettenabbruch durch Rekombination

Zwei Radikale rekombinieren und bilden dabei aus ihren beiden ungepaarten Elektronen ein bindendes Elektronenpaar. Das dabei entstehende Molekül ist dann kein Radikal mehr.

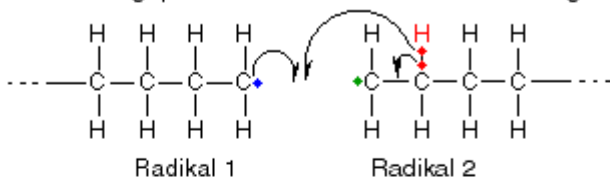


Aufgabe 2: Welche anderen Möglichkeiten bestehen für die direkte Reaktion von Radikalen?

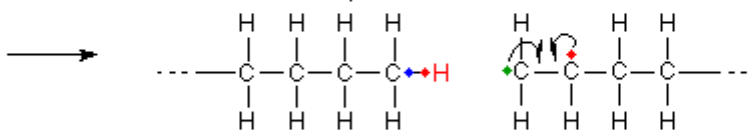
### Kettenabbruch durch Disproportionierung

Ein Radikal kann auch ein komplettes Wasserstoffatom aus einer C-H-Bindung eines anderen Radikals herauslösen und mit diesem und seinem ungepaarten Elektron eine C-H-Bindung ausbilden. Das Wasserstoffatom stammt in der Regel von dem Nachbar-Kohlenstoff-Atom des C-Atoms, das das ungepaarte Elektron besitzt. Dadurch entsteht ein Kettenmolekül, das kein Radikal ist. Das andere Radikal besitzt jetzt zwei ungepaarte Elektronen an benachbarten C-Atomen. Diese bilden dann einfach ein Elektronenpaar, sodass eine Doppelbindung entsteht.

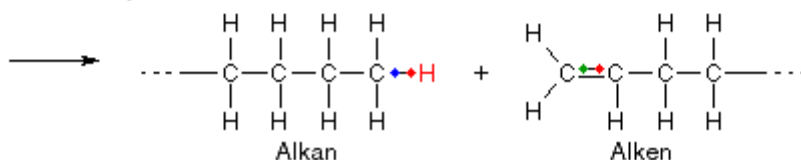
- 1) Radikal 1 nimmt Radikal 2 ein H-Atom weg und bildet mithilfe seines ungepaarten Elektrons eine C-H-Bindung aus:



- 2) Die beiden ungepaarten Elektronen, die Radikal 2 nun besitzt, bilden ein bindendes Elektronenpaar:



- 3) Radikal 1 ist zum Alkan geworden, Radikal 2 zum Alken, keines von beiden ist jetzt noch ein Radikal:



Ergebnis: Es entstehen ein Alkan und ein Alken, keines von beiden besitzt noch ungepaarte Elektronen, die radikalische Kettenreaktion wird dadurch abgebrochen.