

# **BSc-CHE-MC1 – Einführung in die Makromolekulare Chemie**

## **Teil 2: Radikalische Polymerisation**

PD Dr. habil. Alla Synytska

Abteilung Polymergrenzflächen / Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.

synytska@ipfdd.de

<http://www.ipfdd.de/en/organization/departments/institute-of-physical-chemistry-and-polymer-physics/departments/polymer-interfaces/>

<http://www.ipfdd.de/en/organization/personal-homepages/dr-habil-alla-synytska/group/>

**Vorlesung 5 / Kapitel 1 / Dresden, 10.05.2019**

**Vorlesung 6 / Kapitel 2 / Dresden, 17.05.2019**

**Vorlesung 7 / Kapitel 2 / Dresden, 24.05.2019**

**Hinweis:** VL Folien beinhalten nur einen Teil des Materials.

Weitere Informationen dazu wurden an die Tafel geschrieben!

# Radikalische Polymerisation

**Kapitel 1/ VL5:** Grundlagen, Mechanismus, Radikalbildung & Initiatoren, Monomere

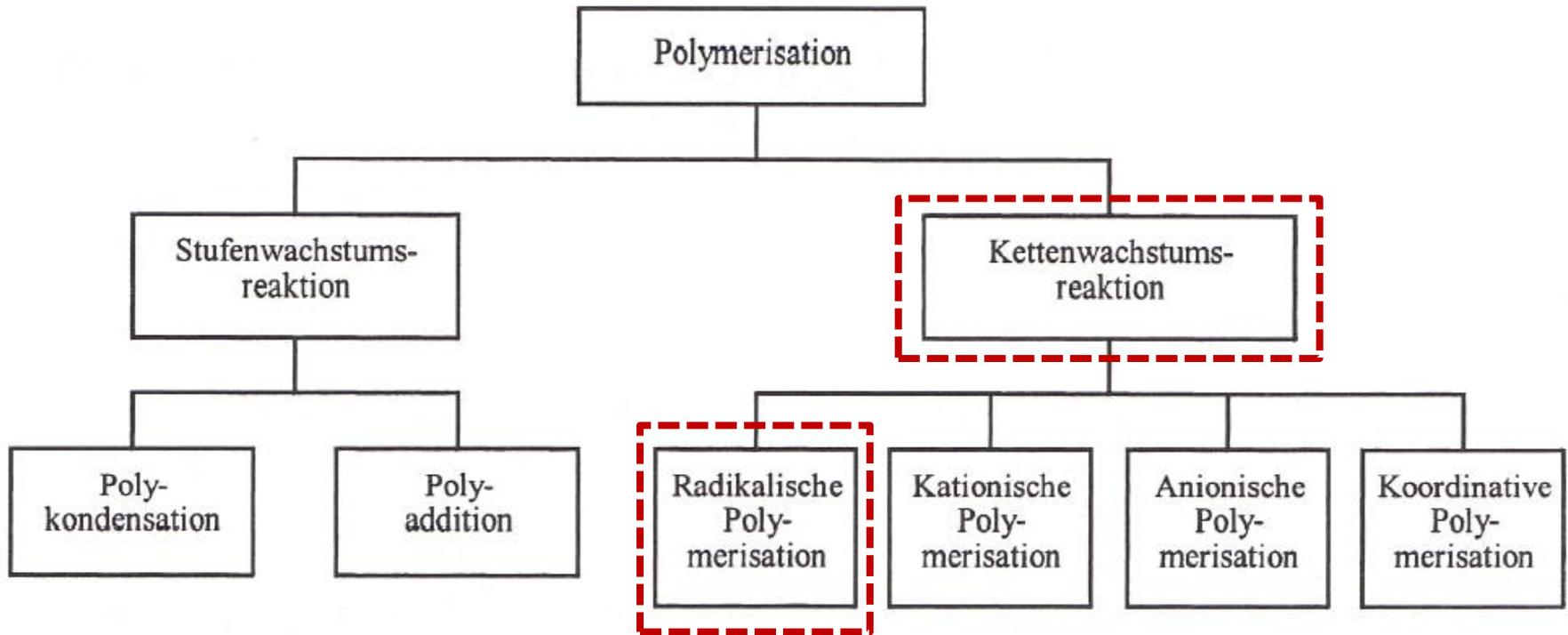
**Kapitel 2/ VL6 & VL7:** Kinetik der radikalischen Polymerisation

# Radikalische Polymerisation

**Kapitel 1/ VL5:** Grundlagen, Mechanismus, Radikalbildung & Initiatoren, Monomere

Kapitel 2/ VL6 & VL7: Kinetik der radikalischen Polymerisation

# Radikalische Polymerisation



# Monomere

Information an die Tafel!

# Monomere, industriell hergestellte Polymere & Hauptanwendungsgebiete

Polymer	Hauptanwendungsgebiet
Polyethylen niederer Dichte (LDPE)	Thermoplast: Folien, Beutel, Flaschen, Schüsseln, Spielzeug, Drahtisolierungen
Polystyrol (PS)	Thermoplast: Gehäuse, Behälter, Haushaltswaren, Verpackung Isolierung mit Schäumen
Poly(parahydroxystyrol)	Grundmolekül der Microlithographie
Polyacrylnitril (PAN)	Wollähnliche Textilfaser
Styrol-Butadien-Copolymere (SBR)	Elastomer als Reifen, Riemen, Schuhsohlen, Matten, elektrisches Isolationsmaterial
Acrylnitril-Butadien-Copolymere (NBR)	Kraftstoffeste Elastomere: Tanks, Kanister, Schläuche, Dichtungen
Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS)	Schlagzäher Thermoplast für Haushalts- und technische Anwendungen, z. B. Telefone, Autoteile
Polyvinylchlorid (PVC)	Universalthermoplast, weich: Folien, Bodenbeläge, Draht und Rohrisolierung, hart: Platten, Rohre

# Monomere, industriell hergestellte Polymere & Hauptanwendungsgebiete

Polyvinylidenchlorid (PVDC)	Schrumpffolien für Lebensmittelverpackung, Faserrohstoff
Polyvinylfluorid (PVF)	Schutzanstriche
Polyvinylidenfluorid (PVDF)	Schutzanstriche, Dichtungen, Rohre, Piezoelektrische Materialien
Polytetrafluorethylen (PTFE)	Thermoplast für Dichtungen, Lager, Membranen, Ventile, elektrische Isolation, Beschichtungen für Pfannen
Polymethylmethacrylat (PMMA)	Dekorativer Thermoplast (organisches Glas) für Scheiben, Tafelungen, Effektgegenstände, Linsen, Prothesen, Knochenzement
Polyvinylacetat (PVAC)	Polymergrundstoff für Klebstoffe, Lacke, Polyvinylalkohol
Polyacrylsäure (PAA)	Klebstoffe, Verdickungsmittel, Superabsorber, Dispergiermittel
Polyacrylamid (PARA)	Verdickungsmittel, Ausflockungsmittel
Polyallylverbindungen	Linsen, elektronische Teile
Polyvinylcarbazol	Isolationsmaterial
Polyvinylpyrrolidon	Bindemittel, Filmbildner, Klebstoff
Poly( <i>p</i> -xylylen)	Filmbildner für Kondensatorschichten

# Mechanismus

1. Kettenstart (Initiierung & Radikalbildung)
2. Kettenwachstum
3. Kettenabbruch
4. Kettenübertragungsreaktionen

# Initiatoren für die radikalische Polymerisation

! Ein Radikalinitiator ist ein Molekül, das unter Einfluss von Wärme, elektro-magnetischer Strahlung oder chemischer Reaktion homolytisch Radikale bildet.

Initiation mittels:

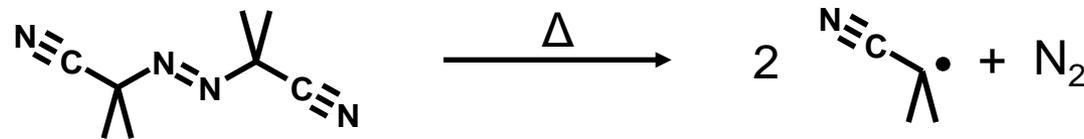
- Thermische Initiatoren
  - Azoverbindungen
  - Peroxide
- Redoxinitiatoren
- Photoinitiatoren
- ionisierender Strahlung



# Thermische Initiatoren- Azoverbindungen

- **Azoverbindungen**

z.B. *N,N*-Azobisisobutyronitril (AIBN)



Dieser Initiator hat einen eindeutigen Zerfallsmechanismus, weshalb er häufig für kinetische Studien eingesetzt wird.

---

Die einzelnen thermischen Initiatoren unterscheiden sich in der zum Zerfall nötigen **Aktivierungsenergie** und zerfallen somit bei **unterschiedlichen Temperaturen**.

Der Initiator muss folglich so gewählt werden, dass er bei den gewählten Reaktionsbedingungen für die gesamte Polymerisationsdauer **ausreichend Radikale** zur Verfügung stellt.

# Kinetik thermische Initiatoren

Zur Abschätzung der Arbeitstemperaturbereiche der einzelnen Initiatoren kann die Halbwertszeit betrachtet werden, welche sich aus der **Kinetik des Initiatorzerfalls** ergibt:

$$-\frac{d[I]}{dt} = k_z [I] \quad \Big| \int$$

$$[I] = [I]_0 e^{-k_z t} \quad \Big| \ln$$

$$\ln[I] = -k_z t \ln[I]_0$$

$$\ln \frac{[I]_0}{[I]} = k_z t$$

Für die **Halbwertszeit**  $t_{1/2}$  gilt:  $[I] = [I]_0/2$

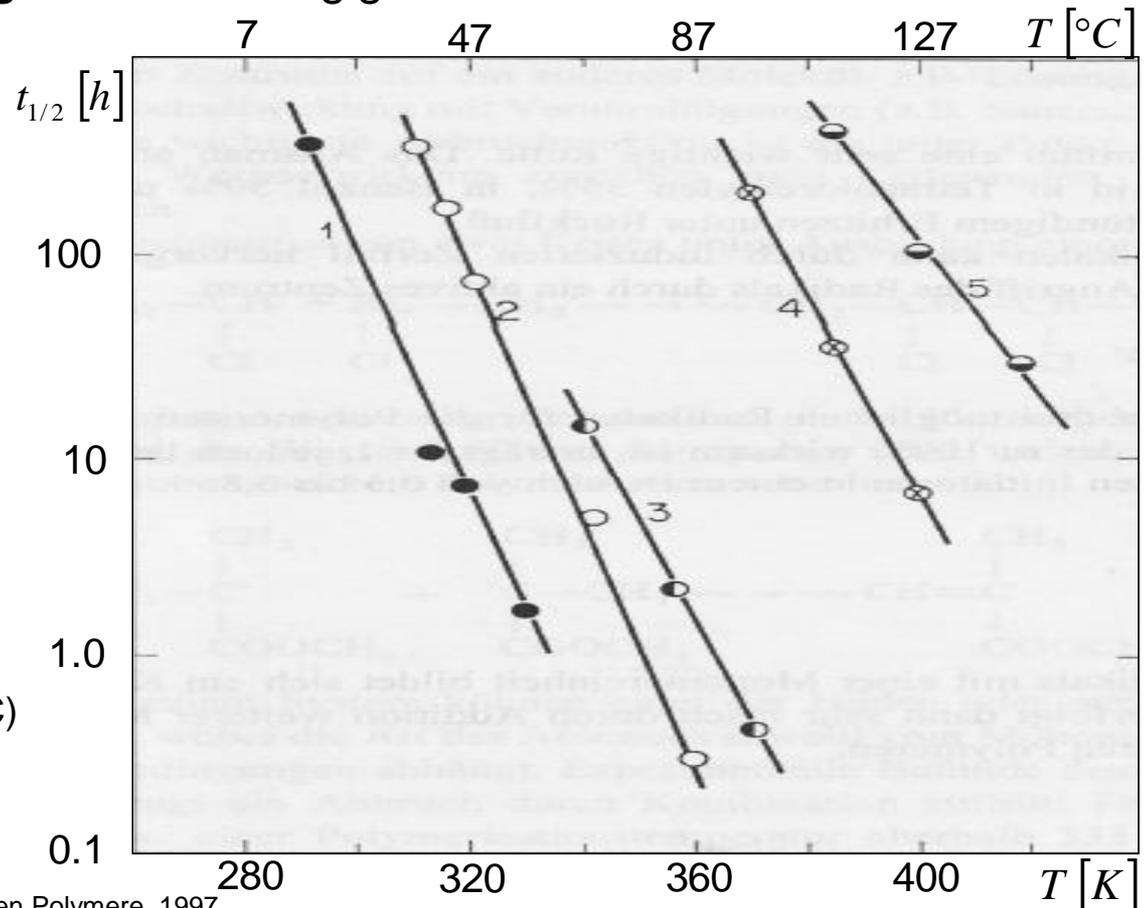
$$\rightarrow t_{1/2} = \frac{0,693}{k_z}$$

# Kinetik thermische Initiatoren

Die **Halbwertszeiten** sind dabei sowohl von der **Temperatur**, als auch relativ stark vom jeweiligen **Lösungsmittel** abhängig.

Halbwertszeiten aus kinetischen Überlegungen ohne Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten für:

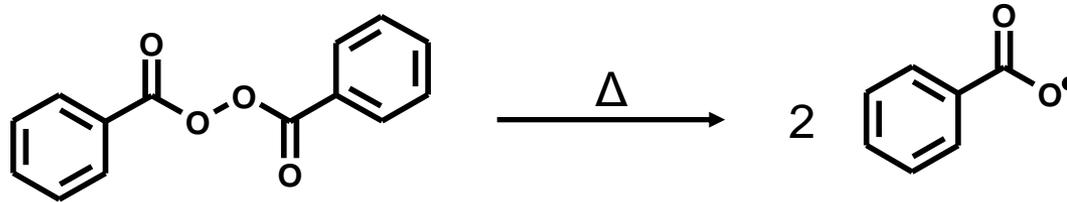
1. Isopropylpercarbonat
2. Azodiisobutyronitril  
(Anwendungstemperatur: 37-67°C)
3. Benzoylperoxid
4. Di-*tert*-butylperoxid  
(Anwendungstemperatur: 104-122°C)
5. Cumylhydroperoxid



# Thermische Initiatoren- Perverbindungen

- **Diacylperoxide:**

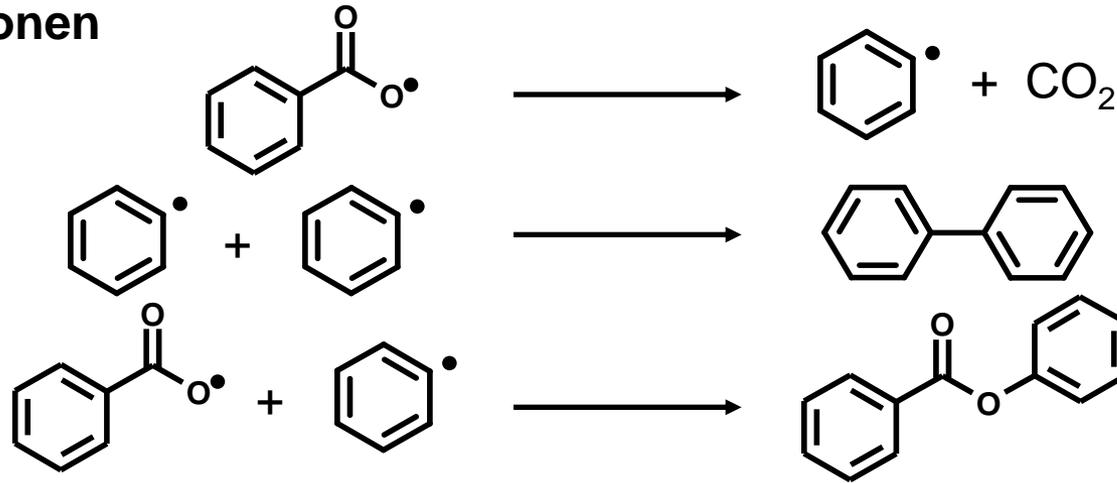
z.B. Dibenzoylperoxid (BPO oder DBP)



Der Zerfall verläuft aber nicht so eindeutig, sondern die gebildeten Radikale können **Folgereaktionen** eingehen:

# Thermische Initiatoren- Perverbindungen

## Folgereaktionen



Durch diese Folgereaktionen stehen nicht alle Radikale für das Starten von Polymerketten zur Verfügung, so dass die Initiatoreffizienz  $f$  meist zwischen 0,3 und 0,8 liegt.

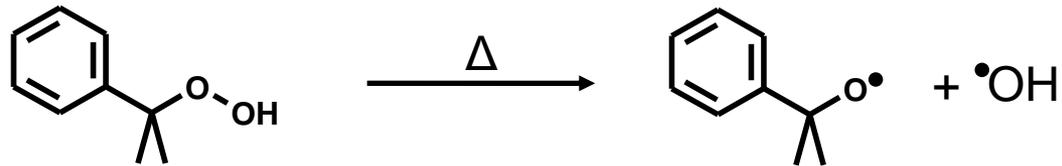
Beispiel: Styrol, AIBN,  $50^\circ\text{C} \rightarrow f=0,5$

$$f = \frac{\text{Zahl der Initiatorradikale, die eine Kette starten}}{\text{Gesamtzahl der Initiatorradikale}}$$

# Thermische Initiatoren- Perverbindungen

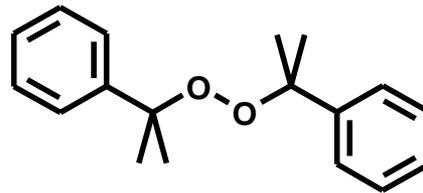
- **Hydroperoxide:**

z.B. Cumolhydroperoxid (CHP)



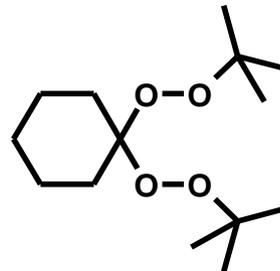
- **Dialkylperoxide**

z.B. Dicumolperoxid (Dicup)



- **Diperoxoketale**

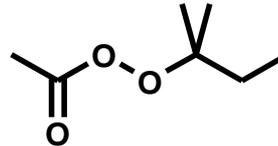
z.B. 1,1-Di(*t*-butylperoxy)cyclohexan



# Thermische Initiatoren- Perverbindungen

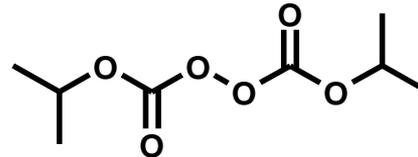
- **Persäureester**

z.B. *t*-Amylperoxyacetat



- **Peroxydicarbonate**

z.B. Diisopropylperoxydicarbonat



- **Persulfate**

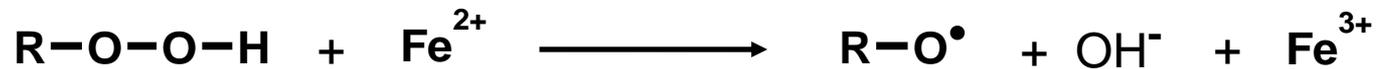
z.B. Dikaliumpersulfat



Wasserlösliche Persulfatsalze können als Initiator für die Emulsionspolymerisation verwendet werden.

# Redoxinitiatoren

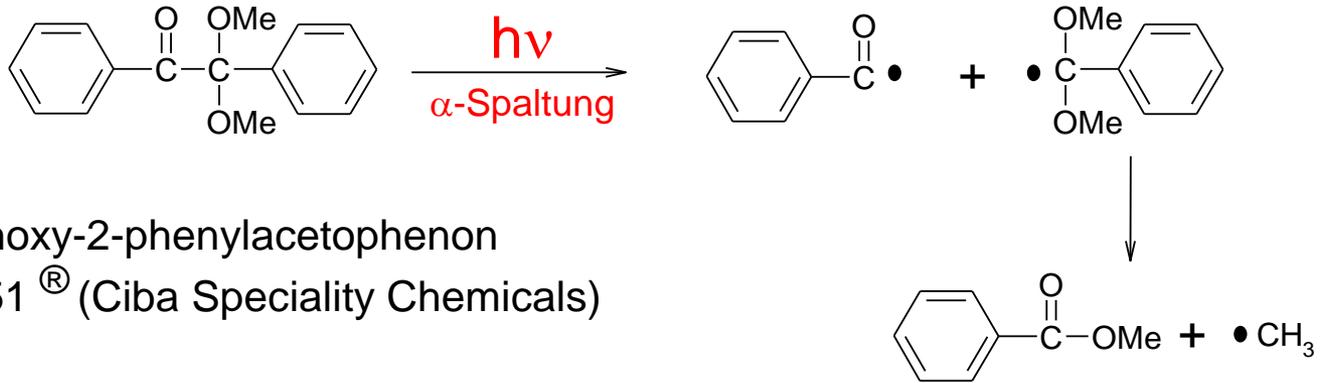
**Redoxinitiatoren** erzeugen Radikale über eine Reaktion zwischen einem Oxidations- und einem Reduktionsmittel. Für diesen Prozess ist eine viel **geringe Aktivierungsenergie** als für die thermischen Initiatoren nötig, weshalb eine Polymerisation bei **geringeren Temperaturen** durchgeführt werden kann.



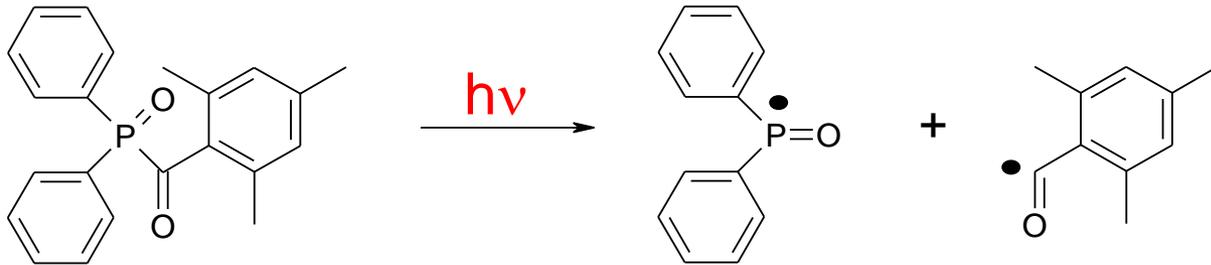
Mit Peroxiden ist eine Radikalerzeugung über eine Redoxreaktion ebenfalls möglich, jedoch muss das Metallion durch Zugabe von Reduktionsmittel (z.B. Glucose) wieder regeneriert werden.

Bei der **Emulsionspolymerisation** können Systeme aus  $\text{Fe}^{2+}$  und Persulfaten bzw.  $\text{H}_2\text{O}_2$  eingesetzt werden.

# Photoinitiatoren



2,2'-Dimethoxy-2-phenylacetophenon  
Irgacure 651<sup>®</sup> (Ciba Speciality Chemicals)



2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenyl-phosphinoxid  
Lucerin TPO<sup>®</sup> (BASF)

# Radikalische Polymerisation

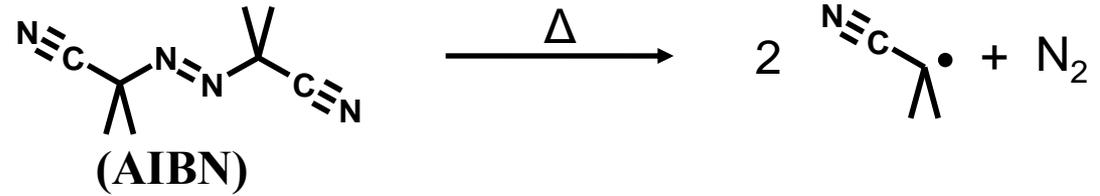
Kapitel 1/ VL5: Grundlagen, Mechanismus, Radikalbildung & Initiatoren, Monomere

**Kapitel 2/ VL6 & VL7: Kinetik der radikalischen Polymerisation**

- Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze
- Bodensteinsche Stationaritätsprinzip
- Bruttoreaktionsgeschwindigkeit & Umsatz
- Polymerisationsgrad aus kinetischer Betrachtung

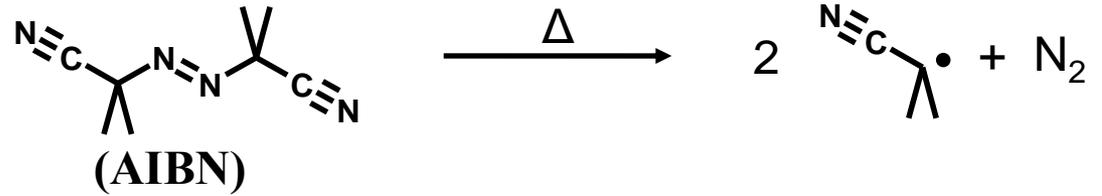
# Mechanismus: Beispiel für Styrol & AIBN

**Initiatorzerfall**

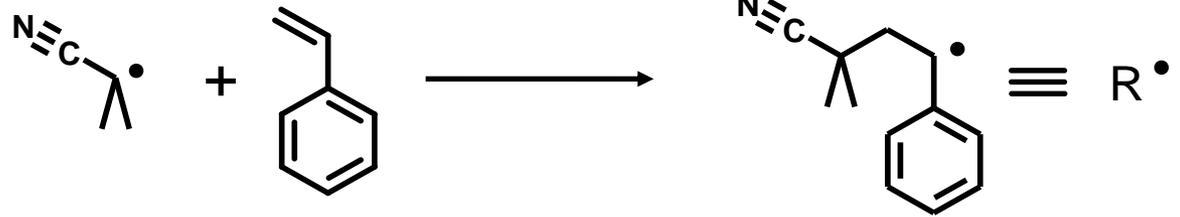


# Mechanismus: Beispiel für Styrol & AIBN

**Initiatorzerfall**

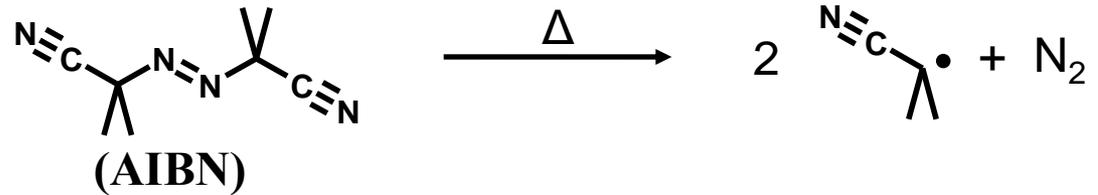


**Kettenstart**

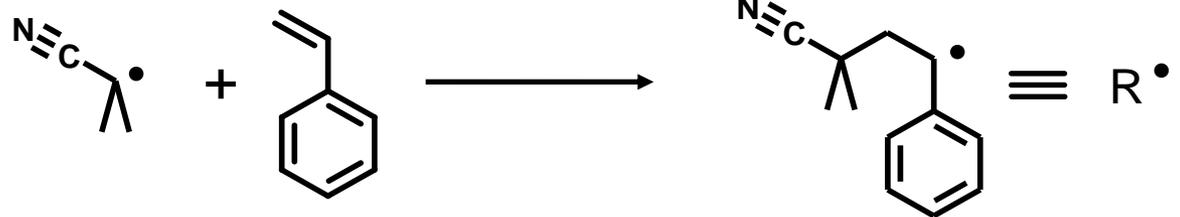


# Mechanismus: Beispiel für Styrol & AIBN

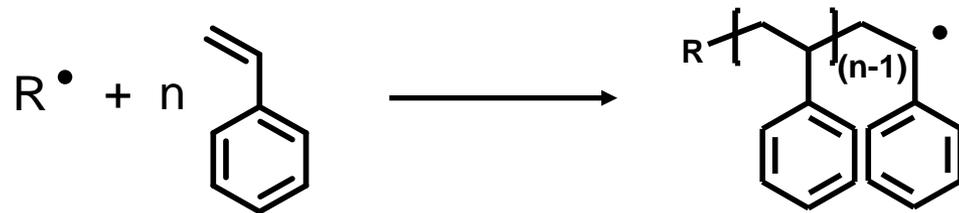
## Initiatorzerfall



## Kettenstart

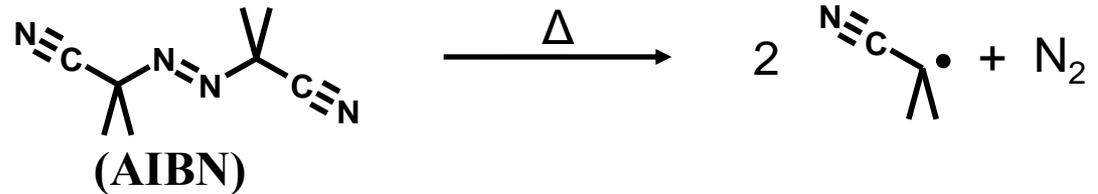


## Kettenwachstum

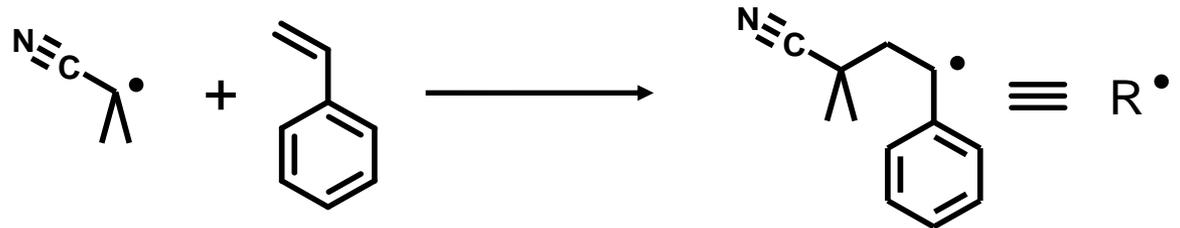


# Mechanismus: Beispiel für Styrol & AIBN

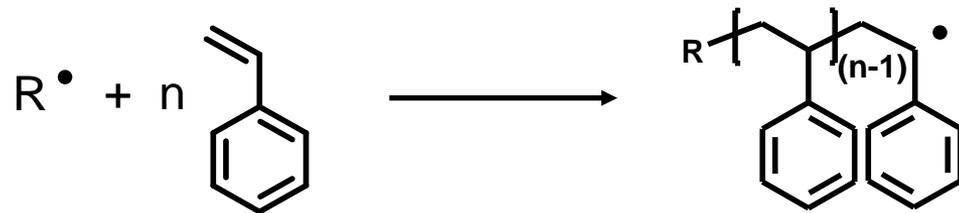
## Initiatorzerfall



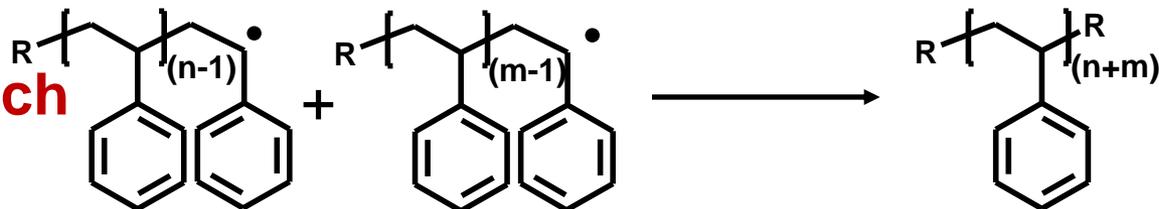
## Kettenstart



## Kettenwachstum



## Kettenabbruch



# Kinetik der radikalischen Polymerisation

## Initiierung

für thermisch gestartete Reaktionen



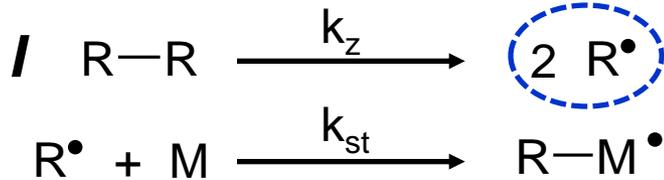
$$v_z = -\frac{d[I]}{dt} = k_z[I]$$

- Radikalbildung erfolgt in Gegenwart des Monomers
  - Trotzdem die Umsetzung der Radikale mit Monomeren nicht 100 %
- Grund: Zerfällt I in 2 Radikale, diese müssen erst den Lösemittelkäfig verlassen um mit M zu reagieren. Falls es nicht schnell geht, rekombinieren Radikale -> Startreaktionen verloren

# Kinetik der radikalischen Polymerisation

## Initiierung & Kettenstart

für thermisch gestartete Reaktionen



$$v_{st} \gg v_z$$

→ alle verfügbaren Radikale starten eine Kette

$$v_z = -\frac{d[I]}{dt} = k_z[I]$$

$$v_{st} = \frac{d[R^\bullet]}{dt} = 2f k_z [I] \quad \text{Gl. 1}$$

Effizienz  $f$

$$f = \frac{\text{Zahl der Initiatorradikale, die eine Kette starten}}{\text{Gesamtzahl der Initiatorradikale}} \quad \text{Gl. 2}$$

$k_z$  : Geschwindigkeitskonstante Initiatorzerfall

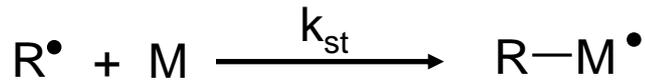
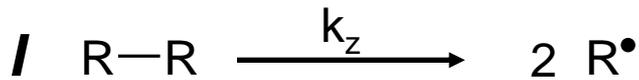
$k_{st}$  : Geschwindigkeitskonstante Kettenstartreaktion

- Radikalbildung erfolgt in Gegenwart des Monomers
  - Trotzdem die Umsetzung der Radikale mit Monomeren nicht 100 %
- Grund: **Zerfällt I in 2 Radikale**, diese müssen erst den Lösemittelkäfig verlassen um mit M zu reagieren. Falls es nicht schnell geht, rekombinieren Radikale -> Startreaktionen verloren

# Kinetik der radikalischen Polymerisation

## Initiierung & Kettenstart

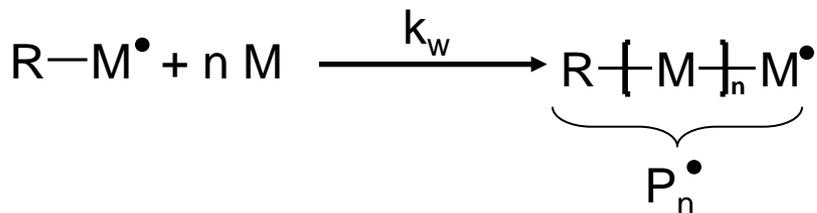
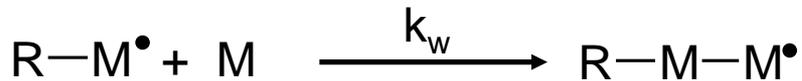
für thermisch gestartete Reaktionen



$$v_{st} \gg v_z$$

→ alle verfügbaren Radikale starten eine Kette

## Kettenwachstum



$$v_{st} = \frac{d[R^\bullet]}{dt} = 2 f k_z [I] \quad \text{Gl. 1}$$

Effizienz  $f$

$$f = \frac{\text{Zahl der Initiatorradikale, die eine Kette starten}}{\text{Gesamtzahl der Initiatorradikale}} \quad \text{Gl. 2}$$

$k_z$ : Geschwindigkeitskonstante Initiatorzerfall

$k_{st}$ : Geschwindigkeitskonstante Kettenstartreaktion

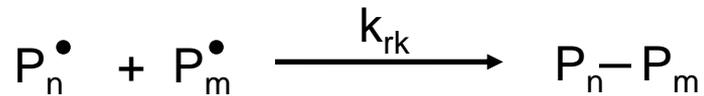
$$v_w = -\frac{d[M]}{dt} = k_w [M] \sum_n [P_n^\bullet] \quad \text{Gl. 3}$$

$k_z$ : Geschwindigkeitskonstante Kettenwachstum

# Kinetik der radikalischen Polymerisation

## Kettenabbruch

a) Rekombination



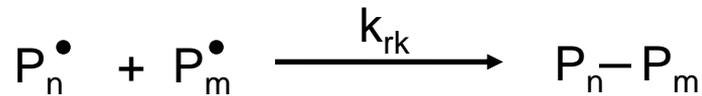
$$v_{rk} = -\frac{d \sum_n [P_n^\bullet]}{dt} = 2k_{rk} \sum_n [P_n^\bullet] \sum_m [P_m^\bullet] \quad \text{Gl. 4}$$

$k_{rk}$  : Geschwindigkeitskonstante Rekombination

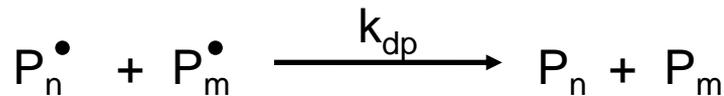
# Kinetik der radikalischen Polymerisation

## Kettenabbruch

a) Rekombination



b) Disproportionierung



Die gesamte Abbruchgeschwindigkeit ergibt sich als Summe aus den beiden Abbruchmechanismen.

$$v_{rk} = -\frac{d \sum [P_n^\bullet]}{dt} = 2k_{rk} \sum_n [P_n^\bullet] \sum_m [P_m^\bullet] \quad \text{Gl. 4}$$

$k_{rk}$ : Geschwindigkeitskonstante Rekombination

$$v_{dp} = -\frac{d \sum [P_n^\bullet]}{dt} = 2k_{dp} \sum_n [P_n^\bullet] \sum_m [P_m^\bullet] \quad \text{Gl. 5}$$

$k_{dp}$ : Geschwindigkeitskonstante Disproportionierung

$$k_{ab} = k_{rk} + k_{dp}$$

$$v_{ab} = -\frac{d \sum [P_n^\bullet]}{dt} = 2k_{ab} \sum_n [P_n^\bullet] \sum_m [P_m^\bullet] \quad \text{Gl. 6}$$

# Kinetik des stationären Zustands

## Annahmen:

1. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_w$  und  $k_{ab}$  sind unabhängig von der Kettenlänge
2. Der Verbrauch an Monomeren beim Kettenstart ist vernachlässigbar gegenüber dem beim Kettenwachstum

→ **Bruttoreaktionsgeschwindigkeit:** 
$$v_{br} = v_w = - \frac{d[M]}{dt} \quad \text{Gl. 7}$$

### 3. **Bodensteinsche Stationaritätsbeziehung\***

Zu Beginn einer Polymerisation erhöht sich die Anzahl der Initiator -und Polymerradikale. In gleichem Maße nimmt auch die Geschwindigkeit der Abbruchreaktionen zu. Nach kurzer Zeit (meist 1-10s) sind die Geschwindigkeiten der Radikalbildung und der Abbruchreaktion gleich groß.

$$v_{st} = v_{ab}$$

Gl. 8

$$2 f k_z [I] = 2 k_{ab} \left( \sum_n [P_n^\bullet] \right)^2$$

Gl. 9

\*Rechnung: Elias 6. Aufl. Bd.1, S. 316

# Kinetik des stationären Zustands

Aus Gleichung 9 erhält man die experimentell kaum zugängliche Konzentration der Polymerradikale:

$$\sum_n [P_n^\bullet] = \sqrt{\frac{f k_z}{k_{ab}}} \sqrt{[I]} \quad \text{Gl. 10}$$

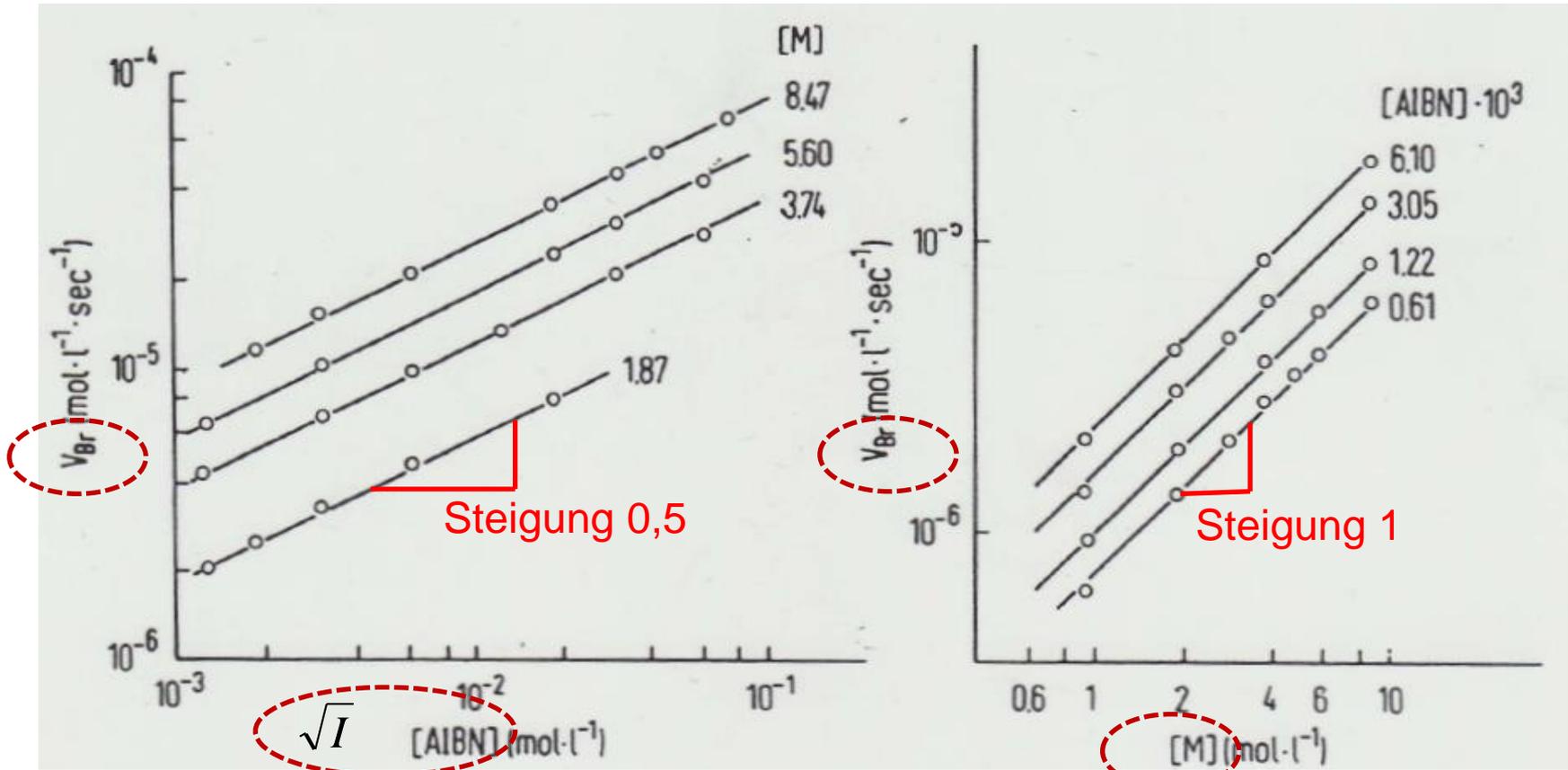
Mit den Gleichungen 3 und 7 ergibt sich daraus für die **Bruttoreaktionsgeschwindigkeit**:

$$v_{br} = k_w \sqrt{\frac{f k_z}{k_{ab}}} [M] \sqrt{[I]} \quad \text{Gl. 11}$$

$\sqrt{I}$  -Gesetz

**!** Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ist proportional zur Monomerkonzentration und der Wurzel aus der Initiatorkonzentration.

# Experimenteller Nachweis: bei niedrigen Umsätzen



Polymerisation von Styrol mit AIBN in Brombenzol;  $T = 50^\circ\text{C}$ . Doppelt logarithmische Darstellung zur Bestimmung der Abhängigkeit der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit von der Initiator- und Monomerkonzentration

# Radikallebensdauer

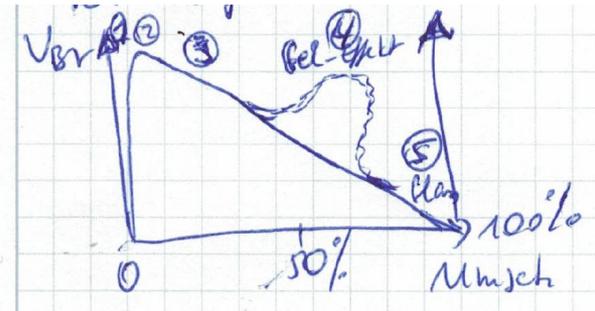
$$\tau = \frac{\text{Konzentration von Radikalen}}{\text{Abbruchrate}} = \frac{\sum_n [R_n \cdot]}{2k_{ab} \sum_n [R_n \cdot]^2} = \frac{1}{2k_{ab} \sum_n [R_n \cdot]}$$

$$\sum_n [R_n \cdot] = \sqrt{\frac{f k_z}{k_{ab}}} \sqrt{[I]}$$

$$\tau = \frac{\sqrt{k_{ab}}}{2k_{ab} \sqrt{f k_z} \sqrt{[I]}} = \frac{1}{2\sqrt{f k_{ab} k_z} [I]}$$

Choosing  $10^{-3}$  M AIBN as the initiator ( $k_z = 0.85 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$  at  $60^\circ \text{ C}$ ) and vinyl acetate as the monomer (terminates entirely by disproportionation,  $k_{ab} = 2.9 \times 10^7 \text{ liter mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  at  $60^\circ \text{ C}$ ). Taking  $f = 1$  for the purpose of calculation, we find  $\tau = 1.01 \text{ sec}$ .

# Bruttoreaktionsgeschwindigkeit & Umsatz



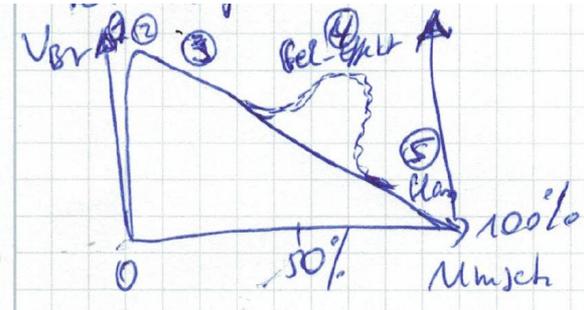
①  
M

40,01%

Initiation - Nicht stationärer Verlauf

- Entstehen zunehmend Initiatorradikal  $R\cdot$ , Primärradikale  $p\cdot$  & wenige difomere Radikale
- $V_{br}$  steigt rasant
- durchschnittlicher Polymerisationsgrad gering

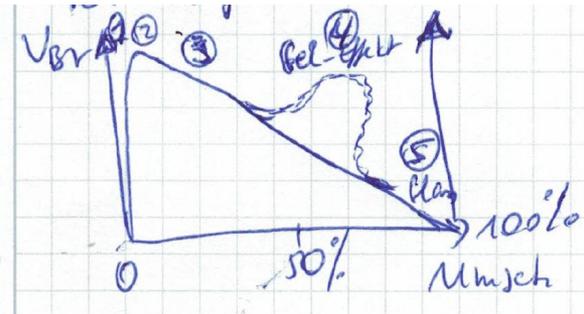
# Bruttoreaktionsgeschwindigkeit & Umsatz



- ①  $4 \quad 0,01\%$  - Initiation - Nicht stationärer Verlauf
- Entstehen zunehmend Initiatorradikal  $R\cdot$ , Primärradikale  $p\cdot$  & wenige difomere Radikale
  - $V_{br}$  steigt rasant
  - durchschnittlicher Polymerisationsgrad gering

- ②  $4 \quad 0,01\% - 5\%$
- Fast ideal stationär
  - Entstehen erste Makroradikale
  - Molmasse steigt rasant
  - Polymerisationsgrad steigt
  - $V_{br}$  fast konst
  - $\frac{M_n}{M_w}$  | Polymerisationsgrad vertikal relativ eng!

# Bruttoreaktionsgeschwindigkeit & Umsatz



M ③ 5-20%

- Quasistationär (Ende der stationären Reaktionsverläufe)
- $[M] \downarrow$  nimmt durch Verbrauch stark ab  $\rightarrow$   
 $\Rightarrow V_{br}$  sinkt zunehmend
- viele Makroradikale vorhanden  
 $P_n^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow$  Abbruchreaktionen finden statt

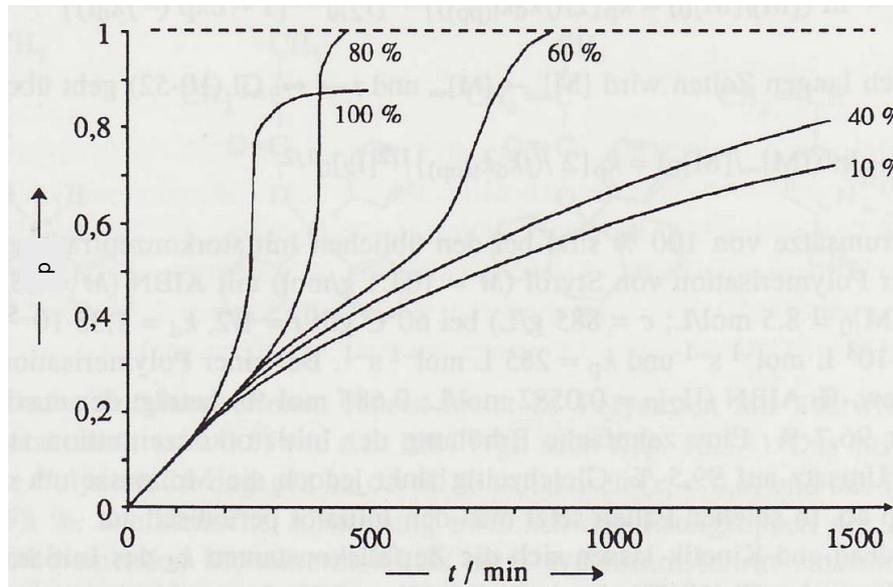
M ④ 20-60%

- Mögliche Selbstbeschleunigung oder sog. Gel-Effekt (Norrisch-Norrisch-Trommsdorff-Effekt)
- Es liegen sehr große Polymerradikale  $P_n$  vor
- Diffusionshinderung wegen ihrer Größe  
 Initiator weiterhin zerfällt & neue Radikale bildet

$I \rightarrow 2R^{\bullet}$   
 $R^{\bullet} + M \rightarrow P_n$   
 $\hookrightarrow$  weniger Abbruch  
 $\rightarrow$  Polymerisationsgrad nimmt stark zu &  $M_n/M_w$  sehr breit!

## 4 Gel-Effekt

Laut dem  $\sqrt{I}$  - Gesetz (Gl. 11) ist die **Polymerisationsgeschwindigkeit** direkt proportional zu **Monomerkonzentration**. Somit sollte diese mit fortschreitender Polymerisation abnehmen. Bei **hohen Monomerkonzentrationen** bei Polymerisation in Lösung bzw. bei **Polymerisation in Masse** wird jedoch bei höheren Umsätzen eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet.

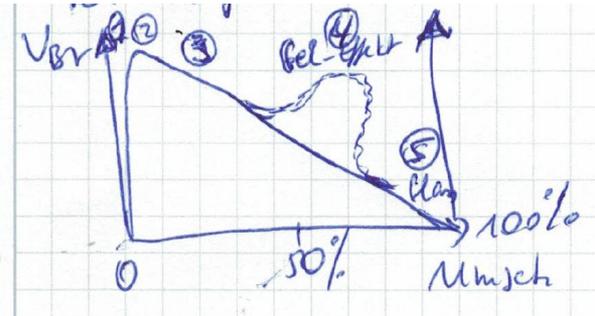


Polymerisation von Methylmethacrylat in Masse (100%) und in Benzollösungen unterschiedlicher Konzentrationen bei 50°C mit BPO (10g/l) als Initiator.

(p: Umsatz)

Dieser Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit wird mit **Geleffekt** oder **Trommsdorff-Effekt** bezeichnet.

# Bruttoreaktionsgeschwindigkeit & Umsatz



⑤  $u > 60\%$

- : Glas-Effekt

-  $v_{br}$  fällt zunehmend bis zum Minimum ab ( $v_{br} \rightarrow 0$ )

- Polymermoleküle & Polymerketten sind mittlerweile so groß & unübersichtlich, dass das Reaktionsgemisch "ausgefroren" entsteht (deswegen "Glas")

-  $[M] \rightarrow 0$  (Monomenkonzentration sinkt)

- Bildung von sehr kurzen Ketten

viele Monomere im entstehenden Reaktionsgemisch gefangen bleiben, ohne zu reagieren!

↳ wird nie der thermodynamisch mögliche maximale Umsatz erreicht!

## ④ Gel- & ⑤ Glaseffekt

Ursache: Mit zunehmendem Umsatz nimmt die Konzentration der Polymerketten und damit die **Viskosität** der entstehenden Lösung zu. Infolgedessen wird die Diffusion der wachsenden Polymerradikale behindert und somit die **Abbruchgeschwindigkeit durch Rekombination bzw. Disproportionierung** reduziert ( $v_{ab}$  kleiner). Die Monomermoleküle können sich weiterhin nahezu ungestört bewegen ( $v_w$  etwa konstant).

- Erhöhung der Radikalkonzentration
- **Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit**
- **Höheres mittleres Molekulargewicht**

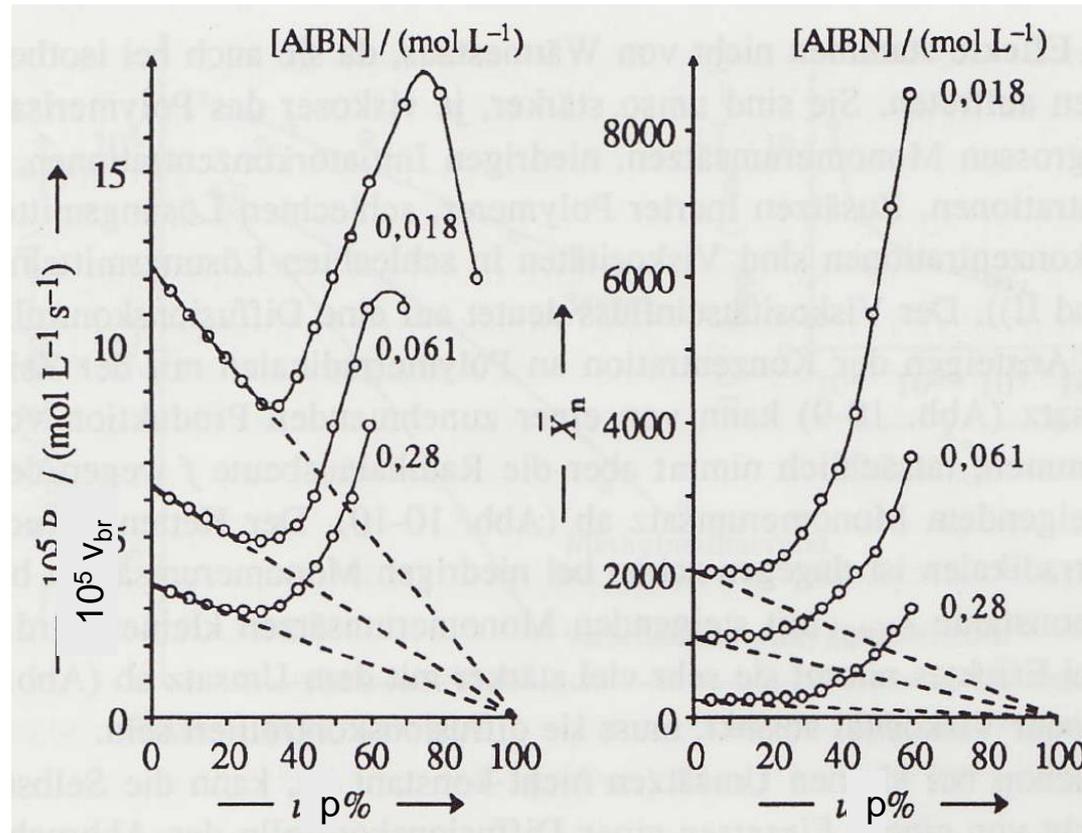
Bei noch größeren Monomerumsätzen kann die Polymerisationsgeschwindigkeit durch ein Maximum laufen, wenn die **Glastemperatur** der Reaktionslösung unterschritten wird (**Glaseffekt**).

- Einschränkung der Beweglichkeit der Monomermoleküle
- Polymerisationsstop, bevor quantitativer Umsatz erreicht wird

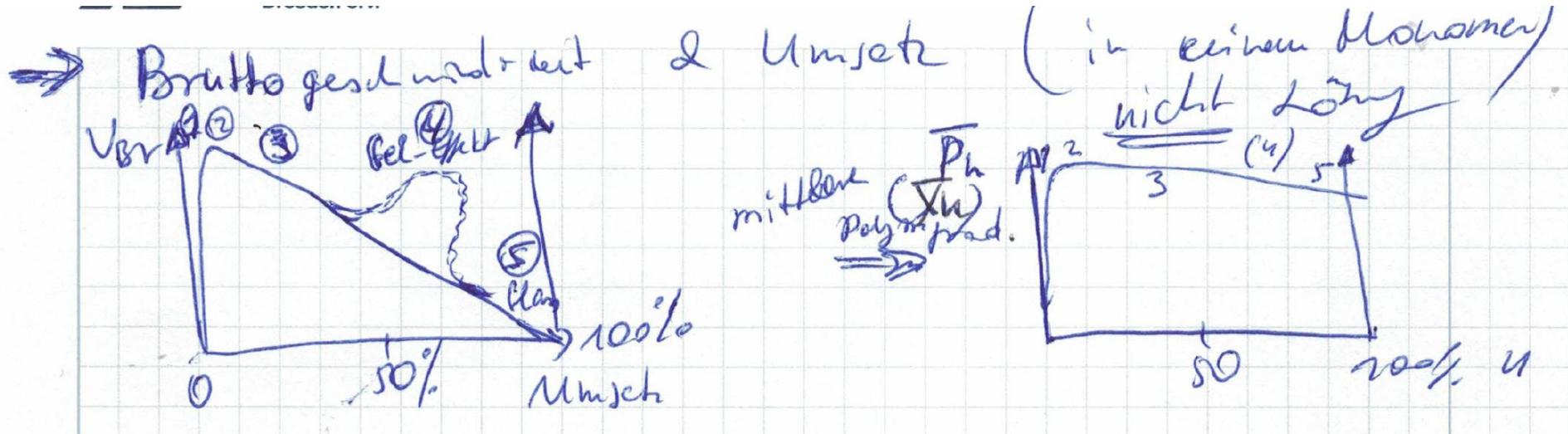
# Gel- und Glaseffekt

Abhängigkeit der **Polymerisationsgeschwindigkeit (links)** und des **Polymerisationsgrades (rechts)** vom **Umsatz**

Polymerisation von Styrol in Masse (100%) mit verschiedenen Initiatorkonzentrationen von AIBN bei 50°C.



# Bruttoreaktionsgeschwindigkeit & Umsatz



# Polymerisationsgrad aus kinetischer Betrachtung

Der Polymerisationsgrad  $\bar{\nu}$  der radikalischen Polymerisation kann über die kinetische Kettenlänge  $\bar{\nu}$  berechnet werden. Diese Größe gibt an, wie viele Monomermoleküle durchschnittlich durch ein Initiatorradikal polymerisiert werden, bevor die Kette abbricht.

$$\bar{\nu}_{kin} = \frac{\text{Geschwindigkeit der Monomeraddition an die wachsende Kette}}{\text{Geschwindigkeit der Abbruchreaktion einer wachsenden Kette}} \quad \text{Gl. 18}$$

Mit  $\nu_{ab} = \nu_{st}$  im stationären Zustand folgt:

$$\bar{\nu}_{kin} = \frac{\text{Wachstumsgeschwindigkeit}}{\text{Abbruchgeschwindigkeit}} = \frac{\nu_w}{\nu_{ab}} = \frac{\nu_w}{\nu_{st}} = \frac{-\frac{d[M]}{dt}}{\frac{d[R^\bullet]}{dt}} \quad \text{Gl. 19}$$

Mit Gl. 5.1 und 5.3 ergibt sich: 
$$\bar{\nu}_{kin} = \frac{k_w [M] \sum [P_n^\bullet]}{2 f k_z [I]} \quad \text{Gl. 20}$$

$[R^\bullet]$  = Konzentration Initiatorradikale

# Polymerisationsgrad aus kinetischer Betrachtung

Für den stationären Zustand folgt mit Gl. 10 daraus:

$$\bar{v}_{kin} = \frac{k_w [M]}{2 \sqrt{f k_z k_{ab}} [I]} \quad \text{Gl. 21}$$

Der Polymerisationsgrad  $X_n$  ist mit der kinetischen Kettenlänge über

$$\bar{X}_n = a \bar{v} \quad \text{Gl. 22}$$

verbunden, wobei  $a$  je nach Abbruchmechanismus entweder den Wert 1 (Disproportionierung) oder 2 (Rekombination) annehmen kann.

# Polymerisationsgrad aus kinetischer Betrachtung

Damit ergibt sich für den mittleren **Polymerisationsgrad**:

$$\bar{X}_n = \frac{a k_w [M]}{2 \sqrt{f k_z k_{ab}} [I]}$$

**Gl. 23**

Mit Hilfe des Molekulargewicht einer Wiederholeinheit  $M_0$  erhält man daraus das Zahlenmittel des Molekulargewichts:

$$\bar{M}_n = \frac{a k_w [M] M_0}{2 \sqrt{f k_z k_{ab}} [I]}$$

**Gl. 24**

Durch Zusammenfassen der konstanten Größen in eine Variable  $b$

$$\bar{M}_n = b \frac{[M]}{\sqrt{[I]}} \quad \text{mit: } b = \frac{a k_w M_0}{2 \sqrt{f k_z k_{ab}}}$$

**Gl. 25**

sieht man, dass das Molekulargewicht direkt proportional zur Monomerkonzentration und umgekehrt proportional zur Wurzel aus der Initiatorkonzentration ist.

# Polymerisationsgrad aus kinetischer Betrachtung/Zusammenfassung

Einfluss von  $[I]$ ,  $[M]$  und Temperatur auf den Polymerisationsgrad  $\bar{X}_n$



# Polymerisationsgrad aus kinetischer Betrachtung/Zusammenfassung

Einfluss von  $[I]$ ,  $[M]$  und Temperatur auf den Polymerisationsgrad  $\bar{X}_n$

$\bar{X}_n \uparrow$  mit:

- $\uparrow [M]$
- $\downarrow [I]$
- $\downarrow [T]$

wenn  $[T] \uparrow \rightarrow$  viele Radikale  $\rightarrow$  Rekombination+Disproportionierung



Kettenabbruch

# Übertragungsreaktionen

Für radikalische Polymerisationen werden häufig geringere Polymerisationsgrade erzielt, als anhand der kinetischen Betrachtung zu erwarten sind. Die Ursache liegt in der Reaktion des Radikals einer aktiven Polymerkette auf andere in der Reaktion vorhandene Moleküle.



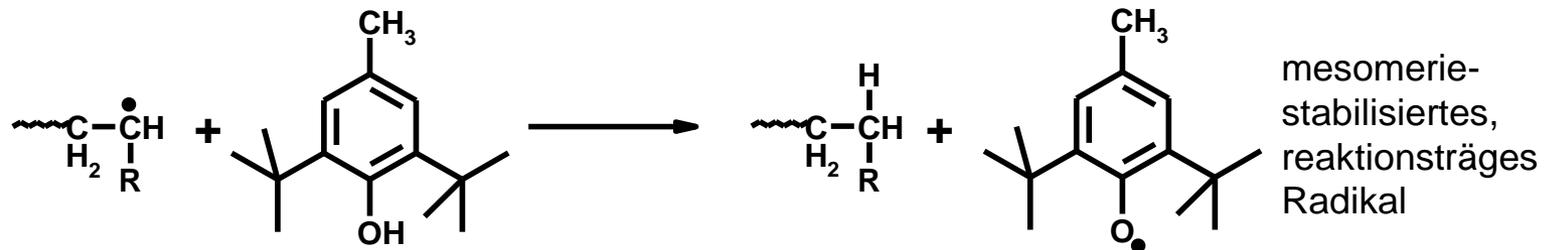
Je nach Reaktionspartner zeigen die gebildeten radikalischen Spezies unterschiedliche Reaktivitäten und haben damit Einfluss auf den Ablauf der Polymerisation:

1. Reaktion mit Reaktionspartnern, die zu **ähnlich reaktiven Radikalen** führen: Diese als **Übertragungsreaktion** bezeichnete Reaktion führt je nach Reaktionspartner zum **Start von neuen Ketten** oder zur Ausbildung von **Verzweigungen** in der Polymerkette. Der Start von neuen Ketten durch Übertragung führt zu einem **verringertem Polymerisationsgrad**.

# Inhibitoren und Verzögerer

2. Reaktion mit einem **Inhibitor**, die zu **unreaktiven Radikalen** führen: Inhibitoren reagieren **sehr schnell** mit den Radikalen, so dass die Polymerisation solange noch Inhibitor in der Mischung vorhanden ist, komplett zum Erliegen kommt. Solche Moleküle werden häufig zu den Monomeren zugegeben, um eine unerwünschte Polymerisation während der Lagerung zu unterbinden.

z.B.: 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT)



3. Neben den Inhibitoren gibt es auch noch die Klasse der Verzögerer / Retarder die langsamer mit den Radikalen reagieren. Diese führen zu einer Verzögerung der Polymerisation, unterbinden diese aber nicht völlig.

z.B.: Nitrobenzol

# Begleitmaterialien

