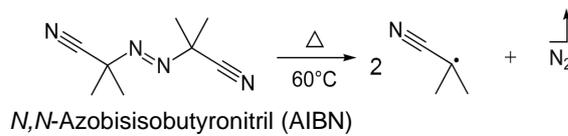


Kinetik der radikalischen Polymerisation

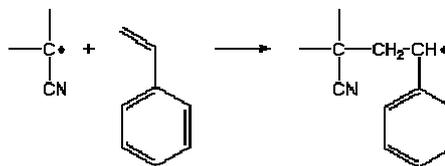
Dr. Christoph Wutz

Mechanismus radikalische Polymerisation (Beispiel Styrol/AIBN)

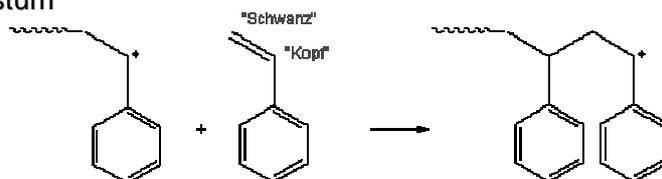
1. Initiierung
Initiatorzerfall



2. Startreaktion

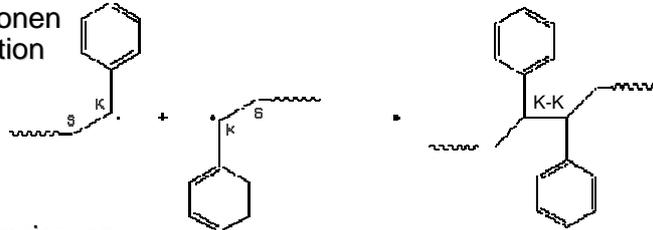


3. Kettenwachstum

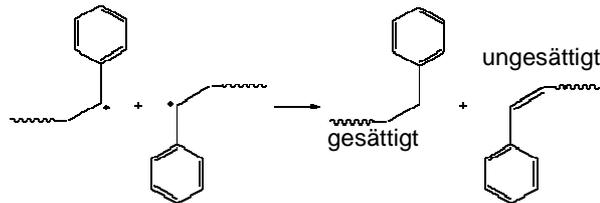


Abbruchreaktionen Übertragungsreaktionen

4. Abbruchreaktionen a) Rekombination



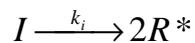
b) Disproportionierung



5. Übertragungsreaktionen: Übertragung der Radikaleigenschaft auf LöMi-Molekül, Monomer, fertiges Polymer \Rightarrow Verzweigung, Regler beendet individuelles Kettenwachstum, Neustart.

Kinetik der Initiierung

Die Initiierung verläuft erheblich langsamer als die Startreaktion
und ist daher geschwindigkeitsbestimmend



(mit k_i = Geschwindigkeitskonstante der Initiierungsreaktion)

Die Zerfallsgeschwindigkeit ist bezüglich des Initiator 1. Ordnung:

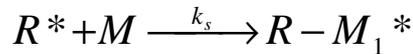
$$v_i = -\frac{d[I]}{dt} = k_i[I]$$

Pro Initiatorzerfall entstehen zwei Radikale. Der Initiatorzerfall liefert nicht unbedingt vollständig wirksame Radikale, die Kettenstart verursachen \Rightarrow Wirkungsfaktor $f < 1$.

$$\frac{d[R^*]}{dt} = 2 \cdot f \cdot k_i[I]$$

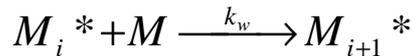
Kinetik Startreaktion/Kettenwachstum

Start:



(k_s = Geschwindigkeitskonstante der Startreaktion)
da $k_s \gg k_i$ für die Kinetik unbedeutend

Ketten-
wachstum:



mit der Geschwindigkeitskonstanten für die Wachstumsreaktion k_w

Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist die Geschwindigkeit des Kettenwachstums v_w , also die des Monomerverbrauchs.

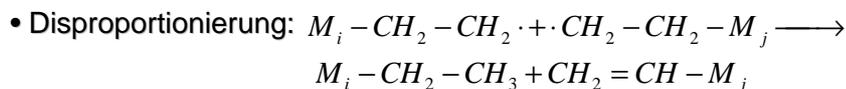
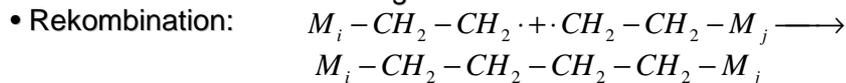
Sie ist abhängig von der Monomerkonzentration $[M]$,
der Konzentration der Polymerradikale $[P^*]$

und der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten k_w :

$$v_w = -\frac{d[M]}{dt} = k_w \cdot [M][P^*]$$

Kinetik Abbruchreaktion

Ein Kettenabbruch kann erfolgen durch:



Führt zu unterschiedlichen Molmassen bzw. -verteilung.
Für die Kinetik ist der Abbruchmechanismus irrelevant.

In jedem Fall bimolekulare Reaktion zwischen zwei Polymerradikalen P^* .
Die Geschwindigkeit des Abbruchs, also des Verbrauchs an
Polymerradikalen R^* , ist gegeben durch:

$$v_{stop} = -\frac{d[P^*]}{dt} = k_{stop} \cdot [P^*]^2$$

Stationärer Zustand (steady state)

Nach dem Anfahren der Reaktion \Rightarrow stationärer Zustand, (z. B. durch Temperaturregelung \Rightarrow Reaktorbilanzierung) in dem genau so viele Radikale gebildet wie verbraucht werden (sonst würde die Reaktion "durchgehen" oder zum Stillstand kommen).

$$\frac{d[R^*]}{dt} = -\frac{d[P^*]}{dt}$$

aus vorherigen Gleichungen: $\frac{d[R^*]}{dt} = 2f \cdot k_i [I] = k_{stop} \cdot [P^*]^2 = -\frac{d[P^*]}{dt}$

auflösen nach $[P^*]$: $[P^*] = \sqrt{\frac{2f \cdot k_i [I]}{k_{stop}}}$ $v_w = -\frac{d[M]}{dt} = k_w \cdot [M] [P^*]$

Wurzelgesetz (stationärer Zustand) :
Wachstumsgeschwindigkeit proportional zur Monomerkonzentration und zur Wurzel der Initiatorkonzentration

$$v_w = k_w \cdot [M] \sqrt{\frac{2f \cdot k_i}{k_{stop}}} \cdot \sqrt{[I]}$$

1. Ordnung bez. [M]

Die kinetische Kettenlänge

Die kinetische Kettenlänge ν einer radikalischen Polymerisation ist die mittlere Zahl der auf einen Startschritt folgenden Wachstumsschritte; aus dem Verhältnis der Geschwindigkeiten von Wachstum und Abbruch:

$$P_{kin} = \frac{\nu_w}{\nu_{stop}} = \frac{k_w \cdot [M] [P^*]}{k_{stop} \cdot [P^*]^2} = \frac{k_w \cdot [M]}{k_{stop} \cdot [P^*]}$$

$$P_{kin} = \frac{k_w \cdot [M]}{k_{stop} \cdot [P^*]} = \frac{k_w}{\sqrt{2f \cdot k_{stop} \cdot k_i}} \cdot \frac{[M]}{\sqrt{[I]}} \leftarrow [P^*] = \sqrt{\frac{2f \cdot k_i [I]}{k_{stop}}}$$

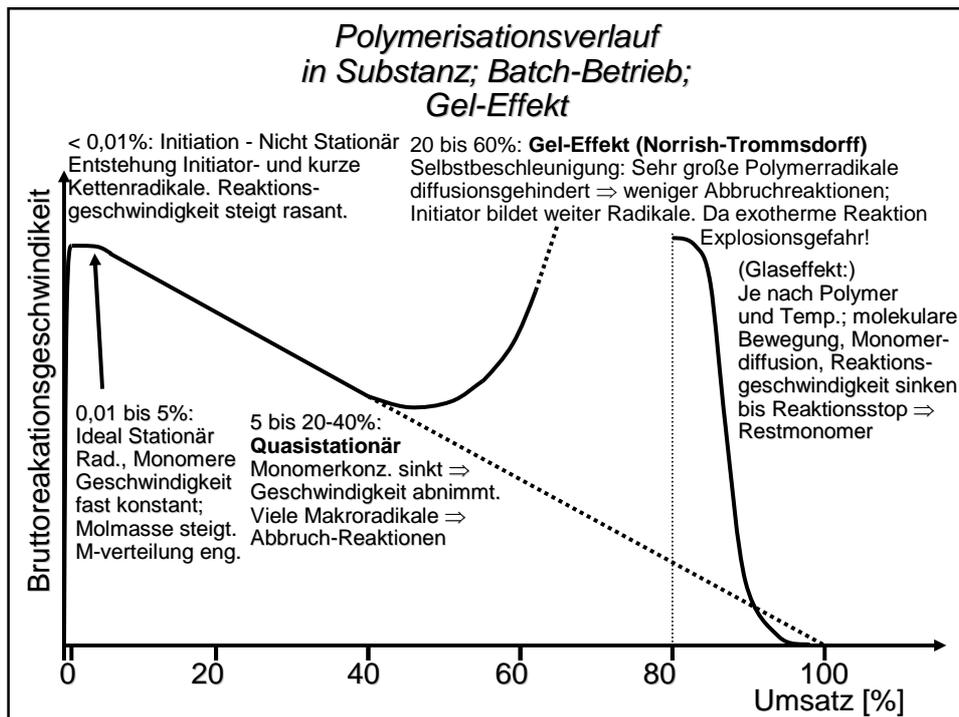
Die kinetische Kettenlänge ist proportional zur Monomerkonzentration und umgekehrt proportional zur Wurzel der Initiatorkonzentration.

Die kinetische Kettenlänge entspricht nur **theoretisch** \bar{P}_n , aber Trends erkennbar:

- Abnahme der Monomerkonz. (Verdünnung mit LöMi) \Rightarrow geringere P_{kin}
- Geringere Initiatorkonzentration \Rightarrow größere P_{kin}

Praktisch: • Durch Rekombination entsteht ein $P_i = 2 \cdot P_{kin} \Rightarrow \bar{P}_n > P_{kin}$
• Durch Übertragung (LöMi, Monomer, Polymer, Regler) \Rightarrow Abbruch der Kette, Neustart $\bar{P}_n < P_{kin}$

Aufgabe: P_{kin} mit Berücksichtigung der Übertragung auf Monomer ν_{tr}



Aktuelle Trends

Seit einigen Jahren "Controlled Free Radical Polymerisation (CFRP)" durch Zugabe von Kontrollreagenzien. Wegen der Ähnlichkeit zur Living Polymerization auch "Living Free Radical Polym. (LFRP)"

Vermeidung der Abbruchreaktionen durch:

- Verdünnung mit Lösungsmittel ($v_{stop} \sim [P^*]$)
- Radikalpuffer \Rightarrow konstante $[P^*]$

Vorteile aus radikalischer und lebender Polymerisation:

- einheitlichere Molmassenverteilung (aber immer noch Schultz-Flory)
- weniger empfindlich gegen Verunreinigungen, Wasser, Luft
- große Auswahl an Monomeren
- milden Reaktionsbedingungen
- steuerbare Polymerarchitekturen (Verzweigungen/Copolymerisation)

Wichtigste Verfahren:

- Atom Transfer Radikal Polymerization (ATRP)
- Stable Free Radical Polymerization (SFRP)
- Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polym. (RAFT)