

## Versuch 4: Radikalische Homopolymerisation

### 1. Aufgabe

Am Beispiel der radikalischen Polymerisation von Styrol soll der Einfluss der Initiatorkonzentration auf die Polymerisationsgeschwindigkeit untersucht werden. Zusätzlich erfolgen eine Überprüfung der Reaktionsordnung bezüglich der Initiatorkonzentration, die Bestimmung der idealen Geschwindigkeitskonstante und die Untersuchung des hergestellten Polystyrens mittels Gel-Permeations-Chromatografie.

### 2. Literatur

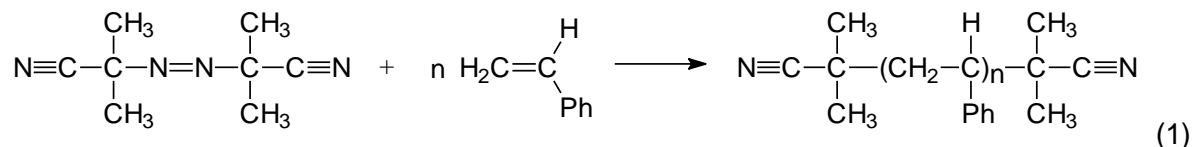
G. Henrici-Olivé, *Polymerisation, Chemische Taschenbücher, Band 8*, Verlag Chemie, Weinheim, **1969**.

B. Vollmert, *Grundriss der Makromolekularen Chemie, Band 1*, E.Vollmert Verlag, Karlsruhe, **1982**.

H.-G. Elias, *Makromoleküle*, Hüthig & Wepf Verlag, 4. Auflage, Basel, **1981**.

### 3. Grundlagen

Da heute alle wesentlichen Gesetzmäßigkeiten der radikalischen Polymerisation bekannt sind, eignet sich diese Reaktionsart besonders gut, um eine Reihe von Definitionen, Begriffen, Methoden und Denkweisen der kinetisch-mechanistischen Betrachtung der Polymerisation zu erläutern und einzuüben. Als praktisches Beispiel wurde die Umsetzung von Styrol mit Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) gewählt.



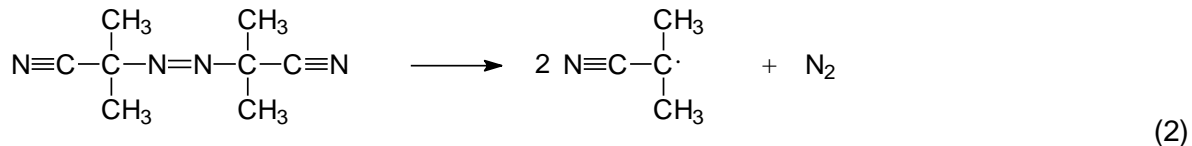
Wie sich gezeigt hat, setzt sich diese Bruttoreaktion aus mehreren Teilschritten zusammen. Es ist der Verdienst vor allem von G. V. Schulz, H. Mark, J. W. Breitenbach und H. W. Melville, diesen Reaktionsmechanismus aufgeklärt zu haben. Aus einer Vielzahl von Untersuchungen ergab sich der im Folgenden aufgeführte Reaktionsmechanismus, wobei die Messung der Polymerisationsgeschwindigkeit eine wichtige Rolle spielte und sie aus diesem Grund im Praktikumsversuch nachvollzogen werden soll.

#### 3.1. Reaktionsmechanismus

Die Polymerisation verläuft nach einem Kettenmechanismus, genau wie die als Schulbeispiel bekannte Chlorknallgasreaktion. Wie bei allen Kettenreaktionen unterscheidet man den Kettenstart, das Kettenwachstum und den Kettenabbruch.

*Der Kettenstart*

Am übersichtlichsten verläuft der Kettenstart durch Initiatoren. Hierbei handelt es sich um niedermolekulare Substanzen, die beim Erwärmen oder bei Lichteinwirkung in Radikale zerfallen. Als Initiatoren können Peroxide, Persulfate und Azoverbindungen dienen. Wegen seiner bequemen Handhabung und des übersichtlichen Zerfallsverlaufs zählt AIBN zu den am häufigsten verwendeten Initiatoren. Der Zerfall von AIBN, der nach folgender Gleichung vor sich geht:



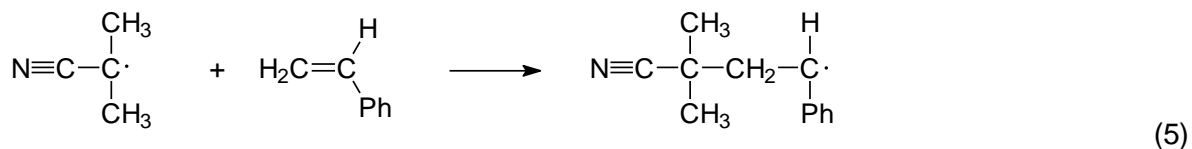
folgt streng einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung:

$$-\frac{d[\text{AIBN}]}{dt} = k_z[\text{AIBN}] \quad (3)$$

Da beim Zerfall aus jedem Molekül zwei Radikale (abgekürzt  $R^\bullet$ ) entstehen, ist die Radikalbildungsgeschwindigkeit doppelt so hoch wie die Zerfallsgeschwindigkeit.

$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = 2k_z[\text{AIBN}] \quad (4)$$

Die Initiatorradikale reagieren nun mit dem Monomer (abgekürzt  $M$ ) unter Öffnung der Doppelbindung. Dabei bildet sich eine  $\sigma$ -Bindung zwischen  $R^\bullet$  und  $M$ . Gleichzeitig entsteht eine neue Radikalstelle am Monomer:



Aber nicht alle Radikale sind für die Polymerisation verfügbar. Ein Teil davon rekombiniert nach Ausstoßen des  $\text{N}_2$ , bevor die Radikale auseinanderriffundieren.

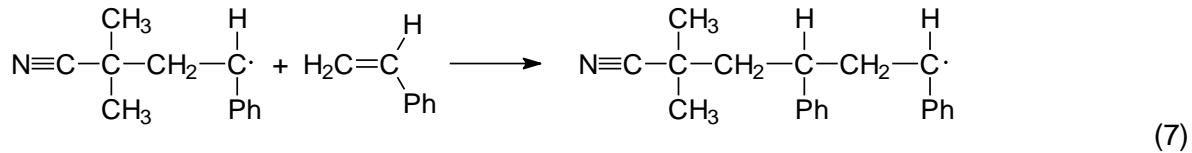
Der Bruchteil  $f$  der wirklich verfügbaren Radikale wird "Radikal-Ausbeute-Faktor" (engl. "radical efficiency factor") bezeichnet und ist wie folgt definiert:

$$f = \frac{\text{Zahl der kettenstartenden Radikale}}{\text{Zahl der gebildeten Radikale}} \quad (6)$$

$f$  lässt sich experimentell bestimmen durch Versuche mittels  $^{14}\text{C}$ -markiertem AIBN. Bei der Polymerisation von Styrol bei  $50^\circ\text{C}$  ist  $f$  etwa 0.5.

*Das Kettenwachstum*

Das Kettenwachstum erfolgt durch Anlagerung weiterer Monomere an das im Startschritt gebildete Monomerradikal:



Ein wachsendes Radikal, welches n Monomermoleküle addiert hat, bezeichnet man als Polymerradikal  $P_n^\bullet$ . Allgemein lässt sich die Wachstumsreaktion folgendermaßen formulieren:



Das zugehörige Zeitgesetz lautet:

$$v_w = k_w [P_n^\bullet] [M] \quad (9)$$

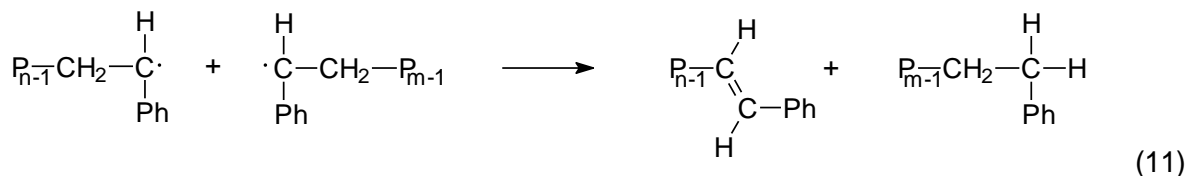
Da bei jedem Additionsschritt wieder ein wachstumsfähiges Radikal entsteht, liegen die charakteristischen Gegebenheiten einer Kettenreaktion vor. Der entscheidende Unterschied zu einer niedermolekularen Kettenreaktion, wie etwa der Chlorknallgasreaktion, liegt in der Bildung von chemischen Bindungen zwischen den Gliedern der Reaktionskette.

*Der Kettenabbruch*

Die Kette bricht ab, wenn zwei Polymerradikale miteinander reagieren. Dies ist auf zweierlei Weise möglich. Entweder kombinieren die beiden Radikale miteinander:



oder es wird ein Wasserstoffatom von einer Kette auf die andere übertragen (Disproportionierung):



Für beide Abbruchreaktionen erhält man das gleiche Geschwindigkeitsgesetz (Gl. 12). Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{ab}$  sind jedoch je nach Reaktionsart verschieden.

$$v_{ab} = -\frac{d[P_n^\bullet]}{dt} = k_{ab} [P_n^\bullet] [P_m^\bullet] \quad (12)$$

### Die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades vom Umsatz

Bei einer radikalischen Polymerisation liegen schon bei geringen Umsätzen fertige Polymermoleküle neben unreaktierten Monomeren vor. Der Grund hierfür ist, dass die Wachstumsreaktion (Gl. 7) gegenüber der Zerfallsreaktion des Initiators (Gl. 2) eine wesentlich geringere Aktivierungsenergie erfordert. Das bedeutet, dass der Initiatorzerfall der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der gesamten Polymerisationsreaktion ist. Wenn einmal ein Startradikal gebildet ist, wird die Reaktionskette in größenordnungsmäßig einer Sekunde durchlaufen, bis der Abbruch erfolgt. Das Fortschreiten der Polymerisation besteht also nicht, im Unterschied zur ionischen Polymerisation und zur Polykondensation, in einer Vergrößerung des Molekulargewichts, sondern in einer Erhöhung des Umsatzes. In einer Darstellung des mittleren Polymerisationsgrades  $\overline{DP}$  als Funktion des Umsatzes erhält man für die radikalische Polymerisation im Anfangsstadium das folgende charakteristische Bild:

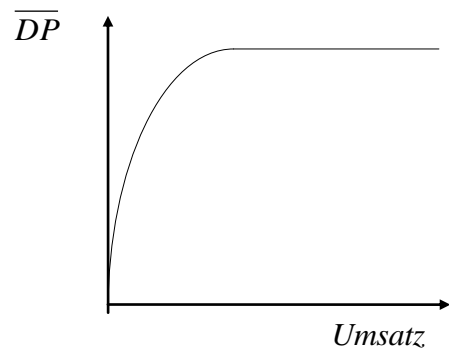


Abb.1: Abhängigkeit des Polymerisationsgrades  $\overline{DP}$  vom Monomerumsatz bei der radikalischen Polymerisation

### 3.2. Reaktionsschema und Reaktionskinetik

Aus den Teilreaktionen und deren Geschwindigkeitsgesetzen muss nun das Zeitgesetz für die Bruttoreaktion ermittelt werden. Die Bruttogeschwindigkeit  $v_{Br}$  ist definiert als der Umsatz von Monomeren pro Volumeneinheit und Zeiteinheit:

$$v_{Br} = -\frac{d[M]}{dt} \approx -\frac{\Delta[M]}{\Delta t} \quad (13)$$

Im Folgenden sind die einzelnen Teilreaktionen in einem Reaktionsschema zusammengefasst:



Mit Hilfe dieses Reaktionsschemas erfolgt die Herleitung der idealen Polymerisationskinetik.

Dazu werden folgende Annahmen gemacht:

1. Alle Reaktionen sind irreversibel.
2. Die Konzentration an Initiatorradikalen  $R^\bullet$  ist stationär; d.h. die Radikale werden durch die Zerfallsreaktion des Initiators gebildet und durch die Startreaktion verbraucht:

$$\frac{dR^\bullet}{dt} = 0 = 2k_z f[I] - k_{st}[R^\bullet][M] \quad (15)$$

3. Die Initiatorkonzentration bleibt während der Polymerisation praktisch konstant, d.h. die zum Zeitpunkt  $t$  herrschende Initiatorkonzentration  $[I_t]$  ist mit der anfänglichen Konzentration  $[I_0]$  identisch.  $[I_t] = \text{konst.}$
4. Die Geschwindigkeit der Bruttoreaktion  $v_{Br}$  ist annähernd gleich derjenigen der Wachstumsreaktion  $v_w$ :

$$v_{Br} = -\frac{d[M]}{dt} \approx k_w[P^\bullet][M] + k_{st}[R^\bullet][M] \quad (16)$$

Da der Monomerverbrauch in der Startreaktion (2. Summand) bei hohen Polymerisationsgraden vernachlässigbar klein gegenüber demjenigen in der Wachstumsreaktion ist, ergibt sich:

$$v_{Br} \approx k_w[P^\bullet][M] \quad (17)$$

5. Der Abbruch erfolgt nur durch gegenseitige Desaktivierung zweier Polymerradikale.
6. Die Konzentration an Polymerradikalen  $[P^\bullet]$  ist stationär:

$$\frac{d[P^\bullet]}{dt} = k_{st}[R^\bullet][M] - k_{ab}[P^\bullet]^2 = 0 \quad (18)$$

Aus Gl. 18 folgt für die Polymerradikalkonzentration:

$$[P^\bullet] = \sqrt{\frac{k_{st}[R^\bullet][M]}{k_{ab}}} \quad (19)$$

und aus Gl. 15 für die Initiatorradikalkonzentration:

$$[R^\bullet] = \frac{2k_z f[I]}{k_{st}[M]} \quad (20)$$

Setzt man  $[R^\bullet]$  (Gl. 20) in Gl. 19 ein, so ergibt sich:

$$[P^\bullet] = \sqrt{\frac{2k_z f[I]}{k_{ab}}} \quad (21)$$

Setzt man dieses  $[P^\bullet]$  in Gl. 17 ein, ergibt sich die Gleichung für die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit unter Berücksichtigung von  $[I] \approx [I_0]$ :

$$v_{Br} = k_w \sqrt{\frac{2k_z f}{k_{ab}}} \sqrt{[I_0]} [M] \quad (22)$$

### 3.3. Weitere Begriffe zur radikalischen Polymerisation

#### *Kinetische Kettenlänge und Polymerisationsgrad*

Die kinetische Kettenlänge  $\nu$  sagt aus, wie viele Monomermoleküle im Durchschnitt pro gestartetem Polymerradikal angelagert werden, bevor der Kettenabbruch erfolgt. Daher ist  $\nu$  gegeben durch das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten von Kettenwachstum  $W_w$  und Kettenabbruch  $W_{ab}$ . Da diese Wahrscheinlichkeiten proportional zu den entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeiten sind, gilt:

$$\nu = \frac{W_w}{W_{ab}} = \frac{v_w}{v_{ab}} = \frac{k_w [P^\bullet] [M]}{k_{ab} [P^\bullet]^2} \quad (23)$$

Mit der Definition der Polymerisationsgeschwindigkeit (Gl. 17) folgt dann:

$$\nu = \frac{k_w^2 [M]^2}{k_{ab} v_{Br}} \quad \rightarrow \quad \nu \sim \frac{[M]}{\sqrt{[I_0]}} \quad \text{für radikalische Polymerisation} \quad (24)$$

Voraussetzung für die Anwendbarkeit von Gl. 24 ist, dass die Initiatorradikale keine wachsenden Ketten abbrechen. Bei geringer Initiatorkonzentration kann dies in guter Näherung angenommen werden.

Der Polymerisationsgrad  $\overline{DP}$  und somit das Molekulargewicht stehen offenkundig in enger Beziehung zur eben definierten kinetischen Kettenlänge. Unter Voraussetzung der Gültigkeit des im Abschnitt 3.2. behandelten Reaktionsschemas beträgt der Polymerisationsgrad bei Kettenabbruch durch Kombination:

$$\overline{DP} = 2\nu \quad (25)$$

Bei Kettenabbruch durch Disproportionierung gilt:

$$\overline{DP} = \nu \quad (26)$$

#### *Kettenübertragung*

Man muss unterscheiden zwischen der Kette als Bezeichnung für ein lineares Makromolekül und der Kette (= Reaktionskette) als einen reaktionskinetischen Begriff. Nicht immer bedeutet ein Abbruch des Molekülwachstums zugleich auch einen Abbruch der kinetischen Kette. Es

kommt beispielsweise vor, dass ein wachsendes Kettenradikal irgend einem Molekül ein Atom, z. B. Wasserstoff oder Chlor, entreißt, wobei das Radikal abgesättigt wird und das angegriffene Molekül als Radikal zurückbleibt und eine neue Kette startet. Die Kettenreaktion geht also ununterbrochen weiter, obschon das Kettenwachstum des ersten Makromoleküls beendet ist. Eine solche Kettenübertragung kann mit dem Initiator, mit wachsenden oder bereits fertigen Ketten, mit Monomeren, mit dem Lösungsmittel und mit eigens zum Zwecke der Kettenübertragung zugesetzten Stoffen, sogenannten „Reglern“, stattfinden. Von praktischer Bedeutung sind vor allem die drei letztgenannten Fälle: Übertragung durch das Monomer, das Lösungsmittel und durch Regler.

Wenn eine solche Kettenübertragung bei der Polymerisation stattfindet, muss in das Reaktionsschema eine zusätzliche Gleichung eingefügt werden, welche  $[P^\bullet]$  vermindert, ohne  $v_{Br}$  wesentlich zu beeinflussen. Mit XQ ist allgemein der Übertragungspartner bezeichnet, dessen schwach gebundenes Atom X an das Polymerradikal abgegeben wird.

$$v_{\ddot{U}} = \frac{d[XQ]}{dt} = k_{\ddot{U}} [P^\bullet][XQ] \quad (27)$$

Analog der kinetischen Kettenlänge  $\nu$  definiert man beim Auftreten von Kettenübertragung eine Größe  $\nu'$ :

$$\nu' = \frac{v_w}{v_{ab} + v_{\ddot{U}}} \quad (28)$$

$\nu'$  wird als „Polymerkette“ bezeichnet. Sie umfasst die Gesamtheit aller Monomeren, die durch eine Folge von Wachstumsschritten zusammenhängen und reicht vom Kettenstart oder einer Übertragung bis zum Kettenabbruch oder einer Übertragung. Findet keine Übertragung statt, so ist  $\nu' = \nu$ .

Für Disproportionierungsabbruch gilt:

$$\overline{DP} = \nu' \quad (29)$$

Bei Kombinationsabbruch muss berücksichtigt werden, dass zwei Arten von Polymermolekülen vorliegen:

- a) Moleküle, deren Wachstum durch einen Übertragungsschritt beendet wurde; für diese gilt ebenfalls:

$$\overline{DP} = \nu' \quad (30)$$

- b) Moleküle, deren Wachstum durch einen Kombinationsschritt beendet wurde; für diese gilt:

$$\overline{DP} = 2\nu' \quad (31)$$

### 3.4. Die experimentelle Überprüfung des Geschwindigkeitsgesetzes

#### *Die Ermittlung der Bruttogeschwindigkeit*

Die Bruttogeschwindigkeit oder Polymerisationsgeschwindigkeit ist nach Gl. 13 definiert als die negative zeitliche Änderung der Monomerkonzentration. Zur Bestimmung dieser Änderung können alle physikalischen und chemischen Eigenschaften herangezogen werden, die sich während der Polymerisation ändern. Ein in der Polymerchemie oft anwendbares Verfahren ist die Dilatometrie. Sie beruht auf der Änderung des spezifischen Volumens beim Übergang vom Monomeren zum Polymeren. Der Ausdruck Dilatometrie ist etwas irreführend, da das Polymere die höhere Dichte aufweist und daher beim Polymerisationsvorgang eine Kontraktion und nicht eine Dilatation beobachtet wird. Der Umsatz in % errechnet sich dann nach folgender Formel:

$$U = \frac{100\Delta V}{KV_0} \quad , \quad \text{wobei} \quad K = \frac{V_{sp(M)} - V_{sp(Poly)}}{V_{sp(M)}} \quad (32)$$

$U$	= Umsatz
$V_{sp(M)}$	= spezifisches Volumen des Monomeren
$V_{sp(Poly)}$	= spezifisches Volumen des Polymeren
$V_0$	= Volumen des eingesetzten Monomeren
$V$	= Volumenänderung durch Kontraktion

$K$  entspricht somit der relativen Volumenänderung  $\Delta V/V$  bei vollständigem Umsatz. Der Zahlenwert der Konstanten  $K$  beträgt für Styrol bei 50°C:  $K = 0.167$ .

Vereinfacht kann man auch die zu verschiedenen Zeiten im Dilatometer gemessenen Steighöhen direkt gegen die Zeit auftragen und erhält ebenfalls die Polymerisationsgeschwindigkeit aus der Steigung der Kurve. Dabei verliert man aber die Information darüber, inwieweit der Umsatz schon fortgeschritten ist. Da bei fortschreitendem Umsatz eine Kontraktion stattfindet, muss zur Ermittlung der Polymerisationsgeschwindigkeit die Steigung mit umgekehrtem Vorzeichen, also positiv, genommen werden.

#### *Weitere Methoden zur Umsatzbestimmung:*

Die zur Ermittlung der Polymerisationsgeschwindigkeit notwendige Umsatzbestimmung kann auch mit Hilfe verschiedener, anderer Methoden erfolgen:

- Abtrennung und Wägung der Polymeren;
- Messung der abnehmenden Monomerkonzentration (z. B. durch Titration, IR- und UV-Spektroskopie).

#### **Welche Schwierigkeiten können in den genannten Fällen auftreten?**

Die Bestimmung des Umsatzes kann auch refraktometrisch erfolgen, da die Änderung des Brechungsindex während der Polymerisation dem Umsatz direkt proportional ist.

Die zu den gemessenen Brechungsindices gehörenden Umsätze entnimmt man einer Kalibriergeraden, wobei man für  $U=0$  % den Wert für das reine Monomere ( $n_D^{20}=1,5422$ ) einsetzt und für weitere Konzentrationen folgende Brechungsindices bestimmt wurden:

$U=2$  %:  $n_D^{20}=1,5449$ ;  $U=4$  %:  $n_D^{20}=1,5468$ ;  $U=6$  %:  $n_D^{20}=1,5485$ ;  $U=8$  %:  $n_D^{20}=1,5498$  und  $U=10$  %:  $n_D^{20}=1,5503$ .

Erstellen Sie vor dem Praktikumsversuch die entsprechende Kalibriergerade und bestimmen Sie mit Hilfe der Geradengleichung den Brechungsindex für einen Umsatz von 5 %.

### Der Trommsdorff - Effekt

Normalerweise ist es nötig, den Verlauf der Reaktion über einen längeren Zeitraum zu verfolgen. Man misst zu verschiedenen Zeiten den Umsatz und stellt nach der Umrechnung in die entsprechende Monomerkonzentration zum Zeitpunkt  $t$  die sogenannte „Zeit-Konzentrations-Kurve“ auf. Die gesuchte Polymerisationsgeschwindigkeit ergibt sich dann nach der Definitionsgleichung (13) als die Steigung der  $t-[M]$ -Kurve. Abb. 2 zeigt eine  $t-U$ -Kurve, sowie die Veränderung der Polymerisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Monomerumsatz für die radikalische Homopolymerisation von Styrol in Substanz.

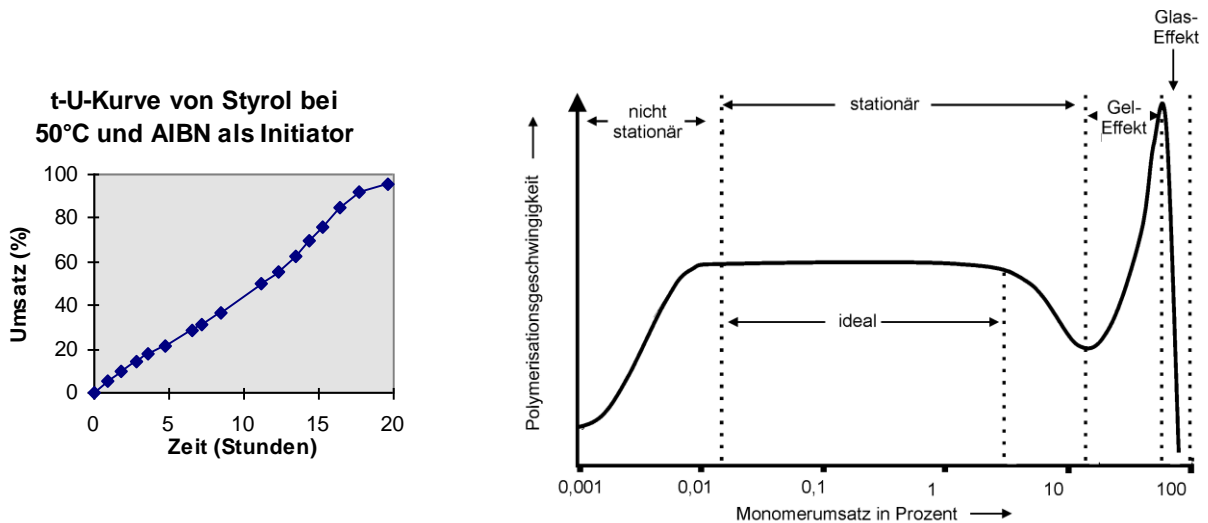


Abb. 2:  $t-U$ - und  $v-U$ -Kurve der radikalischen Homopolymerisation von Styrol in Substanz

Verfolgt man die Polymerisation bis zu hohen Umsätzen, so ist bei Gültigkeit des Geschwindigkeitsgesetzes für die Polymerisation (siehe Gl. 22) zu erwarten, dass die Bruttogeschwindigkeit wegen der Verminderung von  $[M]$  linear mit dem Umsatz abnimmt. Bei Polymerisation von Styrol in Lösung ist das in guter Näherung der Fall. Bei der Polymerisation in Substanz aber steigt im Laufe der Polymerisation die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Deutung dieses Effektes wurde von E. Trommsdorff gegeben:

Im Laufe der Polymerisation steigt die Polymerkonzentration und damit die Viskosität der Reaktionslösung. Dadurch wird die Diffusion der wachsenden Ketten gehemmt. Letztere werden an der gegenseitigen Desaktivierung gehindert, d.h.  $v_{ab}$  wird vermindert. Da aber die Reaktionsfähigkeit der Kettenenden unverändert bleibt und die viel kleineren Monomermoleküle sich noch relativ ungestört bewegen können, findet das Kettenwachstum weiter statt. Die kinetische Kettenlänge wird dadurch verlängert.

Bereits vor Erreichen von 100 % Umsatz sinkt die Geschwindigkeit aber praktisch auf null ab, weil jetzt auch die Monomere "eingefroren" werden. Die gesamte Reaktionslösung ist dann glasig erstarrt.

Dieser Trommsdorff-Effekt wird nicht in Lösung beobachtet.

Als Beispiel für Messungen an Styrol mit AIBN als Initiator und Brombenzol als Lösungsmittel ist die Abhängigkeit der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit von Initiator- und Monomerkonzentration in Abb. 3 dargestellt.

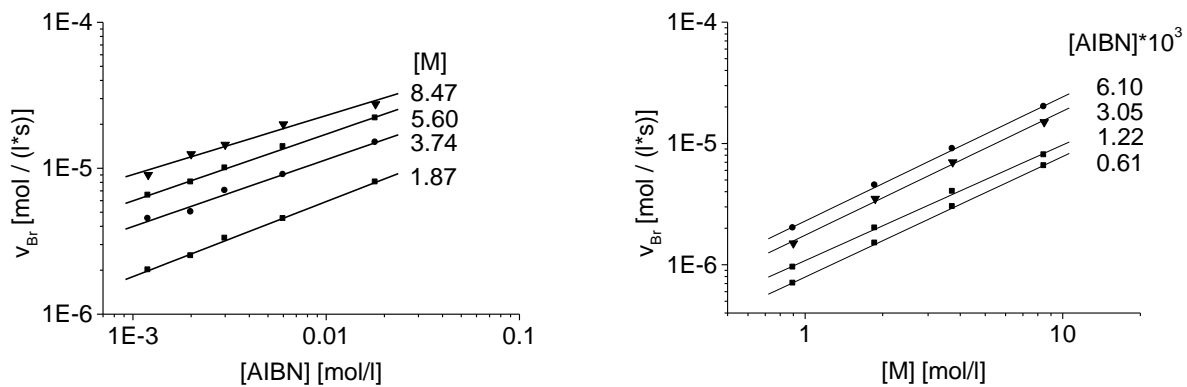


Abb.3. Polymerisation von Styrol mit AIBN in Brombenzol ( $T = 50^\circ\text{C}$ );  
a) für  $[M] = \text{const.}$ ; b) für  $[I] = \text{const.}$

Diese Messungen liefern das empirische Geschwindigkeitsgesetz:

$$v_{Br} = k [I]^{0.5} [M] \quad (33)$$

**4. Vorbereitungsfragen für das Kolloquium (bitte dem Protokoll beifügen)**

- 1) Was kann man aus der Gültigkeit der Beziehung  $v_W \sim [I]^{0.5}$  folgern? Wäre ein anderer Zusammenhang denkbar?
- 2) Die Aktivierungsenergie des Zerfalls von AIBN liegt bei ca. 30 kcal/mol. Für die Aktivierungsenergie der Bruttogeschwindigkeit bei der Polymerisation von Styrol findet man ca. 20 kcal/mol.
  - a) Wie ändern sich Bruttogeschwindigkeit und Zerfallsgeschwindigkeit des Initiators bei der Temperaturänderung von 20 °C auf 40 °C?
  - b) Welche Auswirkungen hat die Temperaturerhöhung auf den Polymerisationsgrad?
- 3) Leiten Sie für den Fall eines niedermolekularen Kettenüberträgers und Disproportionierungsabbruch eine Beziehung zwischen Zahlenmittel des Polymerisationsgrades ohne Überträger und mit Überträger ab. Diskutieren Sie die Beziehungen in Abhängigkeit von Initiatorkonzentration und Reglerkonzentration. Welcher der beiden Möglichkeiten, das Molekulargewicht herabzusetzen, würden Sie den Vorzug geben und warum?
- 4) Styrol und Methylacrylat können radikalisch polymerisiert werden. Begründen Sie unter Zuhilfenahme entsprechender Lewisformeln, bei welchem Monomer Sie die höheren Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten  $k_W$  erwarten!
- 5) Welche weiteren Initiatoren (Namen, Lewisformeln) zur radikalischen Polymerisation sind Ihnen bekannt? Gehen Sie zudem auf weitere Methoden der Initiierung radikalischer Polymerisationen ein und geben Sie Beispiele an!
- 6) Gegeben seien folgende Geschwindigkeitskonstanten für die freie, radikalische Polymerisation von Styrol bzw. Methylmethacrylat:

Monomer	$k_w$ [l/(mol·s)]	$k_{ab}$ [l/(mol·s)]
Styrol	176	$72.0 \cdot 10^6$
MMA	576	$25.5 \cdot 10^6$

Geben Sie das Verhältnis der gebildeten Polymerisationsgrade an unter der Annahme, dass bei Styrol lediglich eine Rekombination und beim MMA eine Disproportionierung stattfindet und vergleichbare Reaktionsbedingungen vorliegen.

## 7) 5. Experimentelle Durchführung

Reines Styrol wird bei 60°C mit AIBN als Initiator bis zu einem Umsatz von 5 % polymerisiert. Bereits **vor** dem Versuch ist der Brechungsindex für einen Umsatz von 5 % mit Hilfe einer Kalibriergeraden aus den weiter vorn angegebenen Werten zu bestimmen! Es werden drei verschiedene Initiatorkonzentrationen gewählt:  $0.6 \cdot 10^{-2}$ ,  $1.5 \cdot 10^{-2}$  und  $3.0 \cdot 10^{-2}$  mol/l.

**Die Berechnung der Einwaagen erfolgt im Vorfeld!** Informieren Sie sich weiterhin über die angewandte Gel-Permutations-Chromatografie zur Charakterisierung ihrer Proben.

Chemikalien: Styrol (frisch destilliert)  
AIBN (M = 164.21 g/mol)  
Methanol

Geräte: 3 Reagenzgläser mit Schliff, Stopfen und Rührfisch  
Kolbenpipette, Bechergläser  
Trichter, Filterpapier, Pipetten und Glasstab  
Thermostat mit Thermometer  
Refraktometer

### Durchführung:

Der Initiator wird in die Reagenzgläser eingewogen. Anschließend wird mit einer 10 ml Kolbenpipette Styrol in die Reagenzgläser inert abgefüllt (warum?) und in den auf 60 °C vorgeheizten Thermostaten gestellt (Start der Reaktion). Zu Beginn der Reaktion ( $t=0$ ) und dann alle 10–20 Minuten werden Proben entnommen und die Brechungsindizes bestimmt (dreimal ablesen und Mittelwert bilden!). Der Ausgangswert für  $t=0$  wird von reinem Styrol bestimmt.

Nachdem der Umsatz von 5 % überschritten ist, wird die Probe sofort aus dem Ölbad entfernt und unter ständigem Rühren vorsichtig in ca. 100 ml eisgekühltes Methanol getropft. Das Polymer wird abfiltriert, gewaschen und im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die Ausbeute wird gravimetrisch bestimmt. Die Proben, die mit der niedrigsten und der höchsten Initiatorkonzentration hergestellt wurden, werden nach dem Trocknen für die GPC vorbereitet.

**Alle Geräte die mit Styrol kontaminiert sind, werden sofort mit Chloroform gespült und gesäubert!**

### Auswertung:

- Ermittlung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Initiatorkonzentration aus den entsprechenden Diagrammen;
- Ermittlung der Reaktionsordnung in Bezug auf die Initiatorkonzentration;
- Bestimmung der idealen Geschwindigkeitskonstante  $k$ ;
- Graphische Darstellung von Gewichtsmittel und Zahlenmittel in einem und der Polydispersität in einem zweiten Diagramm in Abhängigkeit der Initiatorkonzentration für Probe 1 und 3;
- Vergleich von refraktometrisch und gravimetrisch bestimmten Umsätzen.

Alle Ergebnisse sind entsprechend zu interpretieren!

*Hinweise zur Auswertung:*

Die zu den gemessenen Brechungsindices gehörenden Umsätze entnimmt man der Kalibriergeraden. Aus den Umsätzen können nun die entsprechenden Monomerkonzentrationen zum Zeitpunkt  $t$  ermittelt werden. Nach Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit kann aus dem Anstieg der Geraden die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit abgelesen werden.

Es ist nun zu überprüfen, in welcher Weise die Polymerisationsgeschwindigkeit von der Initiatorkonzentration und der Monomerkonzentration abhängt. Soll die Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von einer dieser Variablen bestimmt werden, so muss die andere konstant gehalten werden. Zur Bestimmung des Zusammenhangs zwischen  $v_{Br}$  und  $[I]$  wurde in einer Serie von Ansätzen bei konstanter Monomerkonzentration die Initiatorkonzentration geändert. Um den Verbrauch an Monomeren vernachlässigen zu können, lässt man die Polymerisation nur bis zu geringen Umsätzen kleiner als 5 % ablaufen. Die für jede Initiatorkonzentration ermittelte Polymerisationsgeschwindigkeit trägt man in doppelt-logarithmischem Maßstab gegen die betreffende Initiatorkonzentration auf. Die Reaktionsordnung bezüglich des Initiators erhält man nun aus der Steigung der Geraden. Die ideale Geschwindigkeitskonstante  $k$  wird aus dem empirisch ermittelten Geschwindigkeitsgesetz Gl. 33 berechnet.

Bitte fügen Sie dem Protokoll die sachgemäß bearbeiteten Vorbereitungsaufgaben für das Kolloquium (Punkt. 4.) bei.