

UNTERSUCHUNGEN DER POLYMERISATIONSKINETIK BEI HOHEN UMSÄTZEN, II

Von

I. MONDVAI

Lehrstuhl für Kunststoff- und Gummiindustrie, Technische Universität, Budapest
Eingegangen am 22. Oktober, 1981.

Vorgelegt von Doz. Dr. J. VARGA

Polymerisation von Methylmetakrylaten in Gegenwart von Initiatoren

Um die Polymerisation genau zu beschreiben, müssen die Zerfallskonstante des Initiators (k_b), die Effektivität der Initiierung (f), die Geschwindigkeitskonstanten des Kettenwachstums (k_2) und Kettenabbruchs (k_4), ferner die Konzentrationen des Initiators (x), des Radikals (r) und die des Monomers (m) bei unterschiedlichen Umsätzen bekannt sein. Die Geschwindigkeit der Initiierung ergibt sich zu:

$$W_1 = 2 k_b f x = k_1 x \quad (1)$$

wobei k_1 die Geschwindigkeitskonstante der Initiierung bedeutet.

Die Zerfallskinetik der Initiatoren kann mit Hilfe chemischer, optischer und anderer Methoden untersucht werden. Der Zerfall des Benzoylperoxids wurde in Benzol durch Messung des entstehenden Kohlendioxids [1, 2], der Zerfall von Lauroyloperoxid in Benzol nach photometrischen Methoden untersucht [3]. Die Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen unternommen, die Ergebnisse verarbeiteten wir aufgrund der Arrhenius-Gleichung nach der Methode der kleinsten Quadrate und faßten sie in Tabelle I zusammen.

In der gleichen Weise berechneten wir aus den Literaturangaben für verschiedene Temperaturen [4—10] die zu dem Anfangsabschnitt der Polymerisation gehörenden k_2 - und k_4 -Werte. Die Streuung der in der Literatur mitgeteilten Meßergebnisse ist ziemlich groß, die Rechenwerte werden durch die Ergebnisse in [8] am besten angenähert. Die Geschwindigkeitskonstanten des Kettenwachstums und Kettenabbruchs sind in den Tabellen II und III angegeben. In Kenntnis der Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation [11, 12] sowie der Geschwindigkeitskonstanten des Initiatorzerfalls, ferner des Kettenwachstums und Kettenabbruchs lassen sich mit Hilfe der Gl. (1) die Werte k_1 und f errechnen, die ebenfalls in Tabelle I angeführt sind.

Beim Studieren der Geschwindigkeitskonstanten und der Diffusionskoeffizienten der sich in Lösung abspielenden, diffusionsabhängigen bimole-

Tabelle I

Die Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls von Benzoylperoxid und Lauroylperoxid, sowie die daraus berechneten Initiationsgeschwindigkeitskonstante, Aktivierungsenergien und Radikalausbeutefaktoren

	Temperatur in °C	k_b (s ⁻¹)	k_i (s ⁻¹)	Aktivierungsenergie in kJ mol ⁻¹	f
Bz ₂ O ₂	50	7,771.10 ⁻⁷	1,180.10 ⁻⁶	129,4	0,7590
	60	3,303.10 ⁻⁶	4,374.10 ⁻⁶		0,6622
	70	1,290.10 ⁻⁵	1,970.10 ⁻⁵		0,7636
La ₂ O ₂	50	2,163.10 ⁻⁶	3,287.10 ⁻⁶	124,3	0,7598
	60	8,439.10 ⁻⁶	1,257.10 ⁻⁵		0,7450
	70	3,041.10 ⁻⁵	4,908.10 ⁻⁵		0,8070

Tabelle II

Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergie der elementaren Kettenwachstumsreaktion bei der Polymerisation von Methylmetakrylat

Temperatur in °C	k_p dm ² mol ⁻¹ s ⁻¹	Aktivierungsenergie in kJ mol ⁻¹
50	412,2	20,5
60	518,7	
70	644,0	

Tabelle III

Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergie der elementaren Kettenabbruchsreaktion bei der Polymerisation von Methylmetakrylat

Temperatur in °C	k_t dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	Aktivierungsenergie in kJ mol ⁻¹
50	2,424.10 ⁷	6,3
60	2,603.10 ⁷	
70	2,785.10 ⁷	

kularen Reaktionen berechnete SCHULZ [13], in welchem Maße die Veränderung der Diffusionskoeffizienten die Elementarreaktionen der Polymerisation beeinflusst. Die Geschwindigkeitskonstante der Kettenwachstumsreaktion ist von der Größenordnung 10³, deshalb muß die Größenordnung des Diffusionskoeffizienten unter 10⁻¹² liegen, um das Kettenwachstum zu beeinflussen. Nach den Messungen von LONG und Mitarbeitern [14, 15] hatte der Diffusions-

koeffizient des Monomers selbst bei einer Konzentration unter 10% die Größenordnung 10^{-9} . Daher klingt praktisch mit fortschreitender Polymerisation die Beweglichkeit der Makroradikale vergeblich ab, die Diffusion der Makromoleküle sinkt nicht in einem Grade, als daß sie die Kettenwachstumsreaktion beeinflussen könnte.

Die Geschwindigkeitskonstante des Kettenabbruchs ist von 10^7 Größenordnung, ist also der Diffusionskoeffizient der Makroradikale kleiner als 10^{-8} , wird die Geschwindigkeit des Kettenabbruchs durch die Diffusion bestimmt. Die Diffusionskoeffizienten der Makromoleküle haben die Größenordnung 10^{-7} [16], es läßt sich also annehmen, daß die Diffusionskoeffizienten der Makroradikale auch von dieser Größenordnung sind. Mit fortschreitender Polymerisation nimmt der Diffusionskoeffizient in der wachsenden Geschwindigkeit entsprechendem Maße ab [17].

Nach dem Gesagten darf angenommen werden, daß sich mit dem Fortschreiten der Polymerisation nur der Wert von k_i vermindert, während k_1 und k_2 unverändert bleiben. Die Polymerisationsgeschwindigkeit bei verschiedenen hohen Umsetzungen wurde nach dem in der vorigen Mitteilung des Verfassers [18] beschriebenen Verfahren berechnet. In Kenntnis derselben gehört zu dem vorgegebenen Umsatz ($i = 1, 2, \dots, n$ %) eine Radikalkonzentration:

$$r_i = \frac{W_i}{k_2 m_i} \quad (2)$$

Die Dichte des Methylmetakrylats ist nach den Messungen von Schulz [19] in Tabelle IV angegeben. Aus dieser wurde von uns die zu dem gegebenen

Tabelle IV

Dichte des Methylmetakrylats bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur in °C	Dichte in kg dm ⁻³
20	0,9407
50	0,9074
60	0,8969
70	0,8865

Umsatzprozent gehörende Monomerkonzentration berechnet:

$$m_i(\text{mol dm}^{-3}) = \frac{S(100-\%) 10}{M} \quad (3)$$

Dabei bedeuten: % das Umwandlungsprozent, M die Molekülmasse und S die Dichte des Methylmetakrylats.

Unter Berücksichtigung der Verminderung der Initiatorkonzentration während der Polymerisation erhält man:

$$x_i = \frac{x_0}{\exp(k_b t)} \quad (4)$$

wo x_0 die anfängliche, x_i die zu dem gegebenen Umwandlungsprozent gehörende Initiatorkonzentration und t die für das Erreichen des vorgegebenen Umsatzes erforderliche Zeit bedeuten. Die zusammengehörigen Wertpaare r_i und $x_i^{0,5}$ werden dem Zusammenhang

$$r_i = \left[\frac{k_1}{k_{4,i}} \right]^{0,5} x_i^{0,5} \quad (5)$$

entsprechend nach der Gleichung der durch den Koordinatenursprung durchgehenden Geraden, mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate verarbeitet. Danach schreibt man:

$$\left[\frac{k_1}{k_{4,i}} \right]^{0,5} = \frac{\sum_{j=1}^3 x_{j,i}^{0,5} r_{j,i}}{\sum_{j=1}^3 x_{j,i}} \quad (6)$$

Die so errechneten $(k_1/k_{4,i})^{0,5}$ -Werte in Gl. (5) wieder eingesetzt, läßt sich durch einen Vergleich der nach den Gleichungen (2) und (5) berechneten Radikalkonzentrationen nachweisen, bis zu welchem Umsatzbereich Gl. (5) gültig ist.

Die Logarithmen der berechneten Radikalkonzentrationen sind in Abhängigkeit von den Umwandlungsprozenten in den Abbildungen 1 bis 6 angegeben. Die nach Gl. (5) berechneten Radikalkonzentrationen sind durch eine ausgezogene Linie, die nach Gl. (2) berechneten durch verschiedene Symbole bezeichnet. Aus der Abbildung ist zu erkennen, daß im Anfangsabschnitt der Polymerisation die Polymerisationsgeschwindigkeit — mit der Ausnahme der in Gegenwart von Benzoylperoxid bei 50 und 60 °C durchgeführten Messungen — in höherem Maße abnimmt, als das nach der Abnahme der Monomerkonzentration zu erwarten wäre. Daher nehmen auch die berechneten Radikalkonzentrationen anfangs ab. Gl. (5) ist bis zum Erreichen des Bereichs der Höchstgeschwindigkeit gültig. Bei den Messungen bei 70 °C erreicht die Polymerisation die Höchstgeschwindigkeit bei einem wesentlich geringeren Umwandlungsprozent, obwohl die Initiatorkonzentrationen ähnlich sind.

Aus den nach Gl. (6) erhaltenen $(k_1/k_{4,i})^{0,5}$ -Werten wurden die zu verschiedenen Umwandlungsprozenten gehörenden Geschwindigkeitskonstanten des Kettenabbruchs berechnet, die ebenfalls in den Abbildungen 1 bis 6 dar-

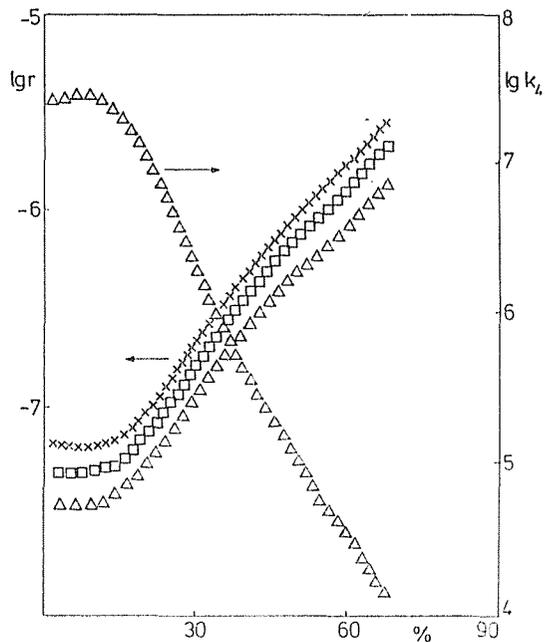


Abb. 1. Logarithmen der Radikalkonzentration (r , mol dm⁻³) und der Geschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums (k_t , dm³mol⁻¹s⁻¹) in Abhängigkeit von dem Umwandlungsprozent (%), in Gegenwart von Lauroylperoxid, bei 50 °C
 Initiatorkonzentrationen: $5,03 \cdot 10^{-3}$ mol dm⁻³ (Δ), $1,39 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³ (\diamond), $2,72 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³ (+)

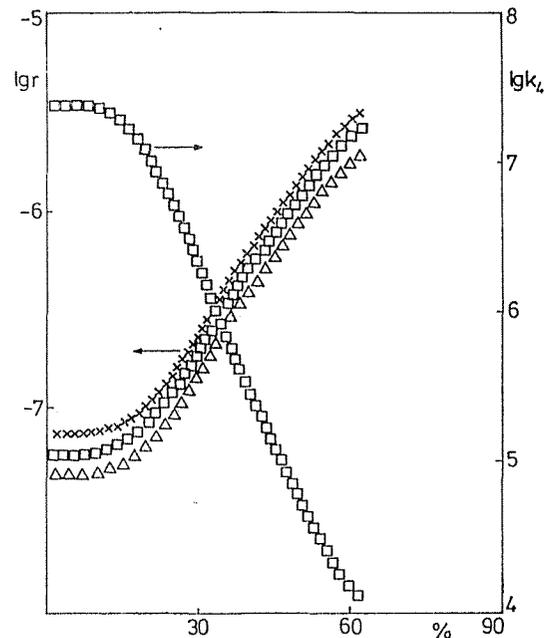


Abb. 2. Logarithmen der Radikalkonzentration (r , mol dm⁻³) sowie der Geschwindigkeitskonstante des Kettenabbruchs (k_t , dm³mol⁻¹s⁻¹) in Abhängigkeit von dem Umwandlungsprozent (%), in Gegenwart von Benzoylperoxid, bei 50 °C
 Initiatorkonzentrationen: $4,13 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³ (Δ), $7,48 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³ (\diamond), $11,24 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³ (+)

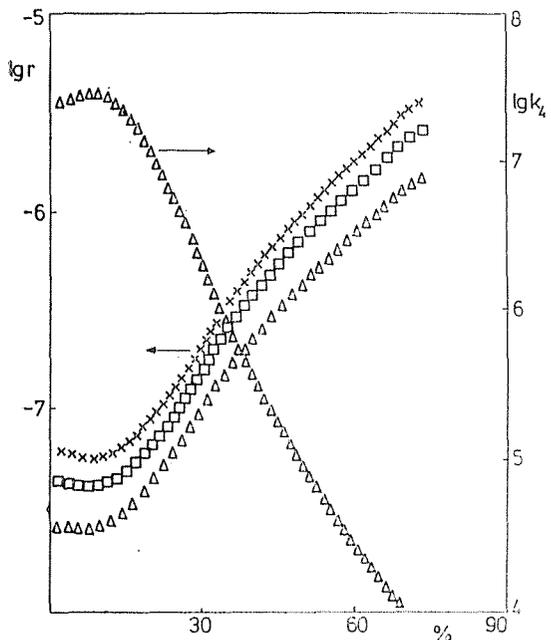


Abb. 3. Logarithmen der Radikalkonzentration (r , mol dm^{-3}) sowie der Geschwindigkeitskonstante des Kettenabbruchs (k_t , $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$), in Abhängigkeit von dem Umwandlungsprozent (%), in Gegenwart von Lauroylperoxid, bei 60°C
 Initiatorkonzentrationen: $2,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ (Δ), $5,06 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ (\diamond), $9,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ($+$)

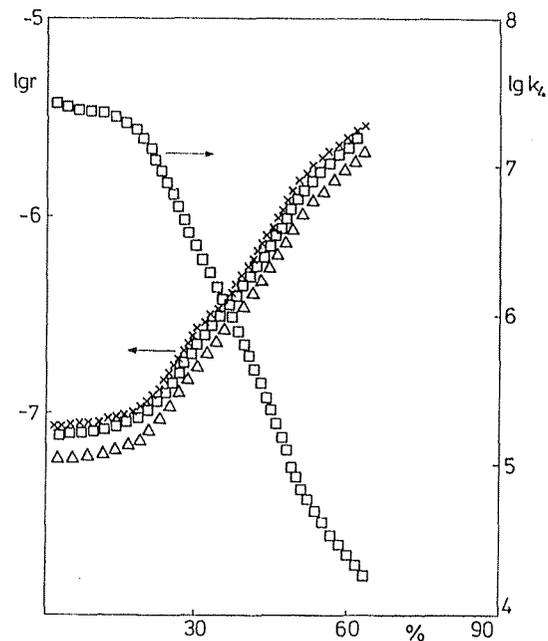


Abb. 4. Logarithmen der Radikalkonzentration (r , mol dm^{-3}) sowie der Geschwindigkeitskonstante des Kettenabbruchs (k_t , $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) in Abhängigkeit von dem Umwandlungsprozent (%), in Gegenwart von Benzoylperoxid, bei 60°C
 Initiatorkonzentrationen: $1,86 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ (Δ), $3,31 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ (\diamond), $4,13 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ($+$)

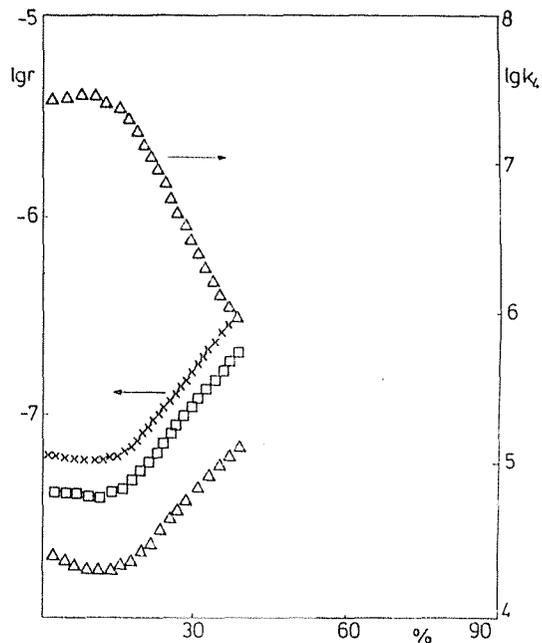


Abb. 5. Logarithmen der Radikalkonzentration (r , mol dm^{-3}) sowie der Geschwindigkeitskonstante des Kettenabbruchs (k_t , $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) in Abhängigkeit von dem Umwandlungsprozent (%), in Gegenwart von Lauroylperoxid, bei 70 °C

Initiatorkonzentrationen: $2,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ (Δ), $9,86 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ (\diamond), $2,24 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ (+)

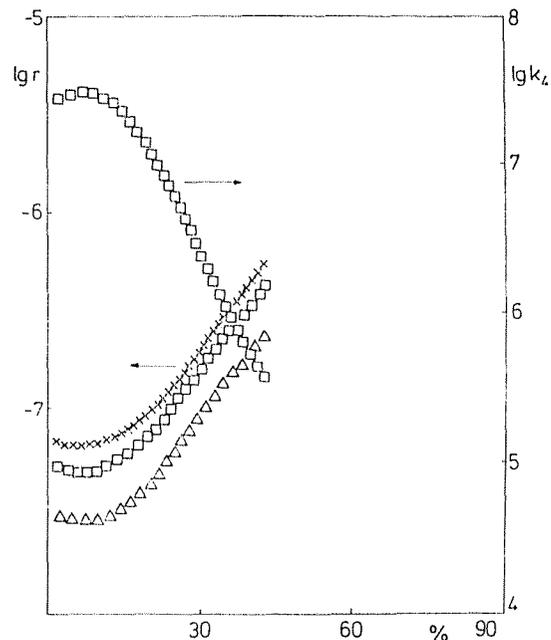


Abb. 6. Logarithmen der Radikalkonzentration (r , mol dm^{-3}) sowie der Geschwindigkeitskonstante des Kettenabbruchs (k_t , $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) in Abhängigkeit von dem Umwandlungsprozent (%), in Gegenwart von Benzoylperoxid, bei 70 °C

Initiatorkonzentrationen: $1,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ (Δ), $3,69 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ (\diamond), $6,61 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ (+)

gestellt sind. Die aus mit zwei verschiedenen Initiatoren gemachten Versuchen berechneten k_4 -Werte stimmen gut überein.

Der Diffusionskoeffizient vermindert sich mit zunehmender Viskosität, daher muß zwischen der Geschwindigkeitskonstante des Kettenabbruchs und der Viskosität des Monomer-Polymer-Systems eine Korrelation bestehen. Die Viskosität der mit Dimethylphthalat bereiteten Polymethylmetakrylat — Lösungen wurde von BUECHE [19] bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Wir verarbeiteten seine Meßergebnisse zuerst nach der Gleichung von KELLEY und BUECHE [20]:

$$\eta = B \varrho^4 \exp(1/v_f) \quad (7)$$

In Gl. (7) bedeuten η die Viskosität (in dPa.s), ϱ die Polymerkonzentration (in kg dm^{-3}), B einen temperaturabhängigen Koeffizienten und v_f das freie Volumen des Systems:

$$v_f = V_p 0,025 + 4,8 \cdot 10^{-4}(T - T_{g,p}) + (1 - V_p) 0,025 + \alpha_s(T - T_{g,s}). \quad (8)$$

Dabei bedeuten V_p den Volumenbruch des Polymers, T die Temperatur, $T_{g,p}$ und $T_{g,s}$ die Einfriertemperaturen des Polymers bzw. des Lösungsmittels und α_s den Dilatationskoeffizienten des Lösungsmittels. Aus ϱ und η wurde nach einem Iterationsverfahren der Koeffizient B bestimmt. Die mittlere Abweichung der gemessenen Viskosität von dem Rechenwert lag im günstigsten Falle um 40%.

Wir erhielten wesentliche geringere Abweichungen von etwa 20%, als die zusammengehörigen Wertpaare Konzentration-Viskosität durch ein Polynom vierter Ordnung angenähert wurden

$$\lg \eta = a_1 + a_2 \varrho + a_3 \varrho^2 + a_4 \varrho^3 + a_5 \varrho^4 \quad (9)$$

In diesem Zusammenhang ist ϱ die Polymerkonzentration in der Dimension: $\text{kg Polymer/kg Lösung}$. Abb. 7 zeigt die berechnete Viskosität des Monomer-Polymer-Systems in Abhängigkeit von dem prozentualen Polymergehalt. Die Korrelation zwischen der Viskosität und der Geschwindigkeitskonstante des Kettenabbruchs ist in Abb. 8 zu sehen. Die Viskosität beeinflußt den Wert von k_4 bereits bei einem Wert 10^{-1} Pa.s, im Bereich zwischen 1 und 10^4 Pa.s besteht zwischen den Logarithmen der beiden Größen ein linearer Zusammenhang.

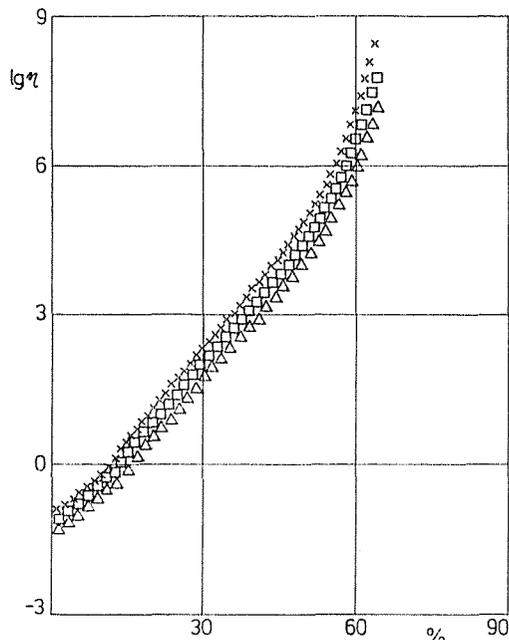


Abb. 7. Logarithmen der Viskosität (η , dPa.s) mit Dimethylphthalat bereiteter Polymethylmetakrylat-Lösungen in Abhängigkeit von dem prozentualen Polymergehalt (%), berechnet aus Messungen bei 50 °C (+), 60 °C (◇) und 70 °C (△)

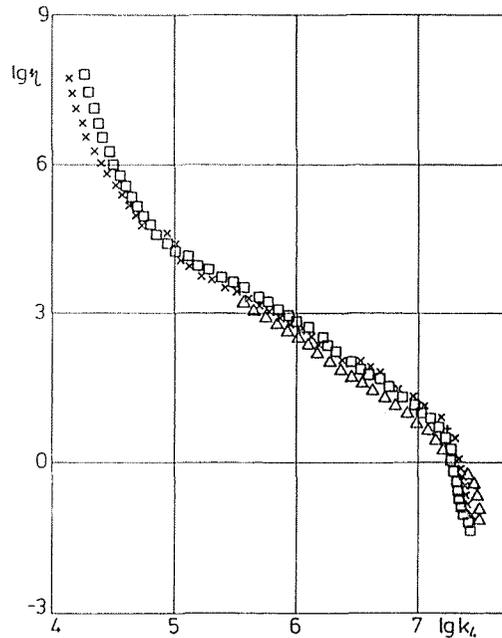


Abb. 8. Korrelation zwischen den Logarithmen der Viskosität (η , dPa.s) und der Geschwindigkeitskonstante des Kettenabbruchs (k_t , $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) bei verschiedenen Temperaturen. Bezeichnungen der Temperaturen wie in Abb. 7

Zusammenfassung

Aus den zu einer gegebenen Umsetzung gehörenden Polymerisationsgeschwindigkeiten wurden unter Berücksichtigung der Verminderung der Monomer- und Initiatorkonzentrationen die Radikalkonzentrationen errechnet. Die Radikalkonzentration ist auch bei hohen Umsätzen, bis zum Erreichen des Bereichs der maximalen Polymerkonzentrationsgeschwindigkeit, der 0,5ten Potenz der Initiatorkonzentration proportional. Es wurden die zu verschiedenen Umwandlungsprozenten gehörenden Geschwindigkeitskonstanten des Kettenabbruchs berechnet. Zwischen der Viskosität des Monomer-Polymer-Systems und der Geschwindigkeitskonstante des Kettenabbruchs wurde eine Korrelation gefunden.

Literatur

1. McCLURE, J. H.—ROBERTSON, R. E.—CUTHBERTSON, A. C.: *Can. J. Res.* **B20**, 103 (1942)
2. BARNETT, B.—VAUGHAN, W. E.: *J. Phys. Chem.* **51**, 926 (1947)
3. BAWN, C. E. H.—HALFORD, R. G.: *Trans. Faraday Soc.* **51**, 780 (1955)
4. HYDEN, P.—MELVILLE, H. W.: *J. Polymer Sci.* **43**, 201 (1960)
5. MACKAY, M. H.—MELVILLE, H. W.: *Trans. Faraday Soc.* **45**, 323 (1949)
6. CHINMAYANANDAN, B. R.—MELVILLE, H. W.: *Trans. Faraday Soc.* **50**, 73 (1954)
7. MATHESON, M. S.—AUER, E. E.—BEVILACQUA, E. B.—HART, E. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 497 (1949)
8. SCHULZ, G. V.—HEINRICI-OLIVE, G.—OLIVE, S.: *Z. Phys. Chem.* **27**, 1 (1960)
9. BENGOUGH, W. J.—MELVILLE, H. W.: *Proc. Roy. Soc.* **A249**, 455 (1959)
10. GERRENS, H.: *Berichte* **67**, 741 (1963)
11. MONDVAI I.: *Magy. Kém. Folyóirat* **72**, 163 (1966); *Acta Chim. Hung.* **47**, 281 (1966)
12. MONDVAI I.—NAGY J.: *Magy. Kém. Folyóirat* **72**, 471 (1966); *Acta Chim. Hung.* **51**, 417 (1967)
13. SCHULZ, G. V.: *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)* **8**, 284 (1956)
14. LONG, F. A.—KOKES, R. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2232 (1953)
15. LONG, F. A.—THOMPSON, L. J.: *J. Polymer Sci.* **14**, 321 (1954)
16. SCHULZ, G. V.—MEYERHOFF, G.: *Z. Elektrochem.* **56**, 545, 904 (1952)
17. SCHULZ, G. V.: *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)* **8**, 290 (1956)
18. MONDVAI I.: *Magy. Kém. Folyóirat* **84**, 529 (1978); *Acta Chim. Hung.* **99**, 237 (1979)
19. BUECHE, F.: *J. Appl. Phys.* **26**, 738 (1955)
20. KELLEY, F. N.—BUECHE, F.: *J. Polymer Sci.* **50**, 549 (1961)

Dr. Imre MONDVAI H-1521 Budapest