

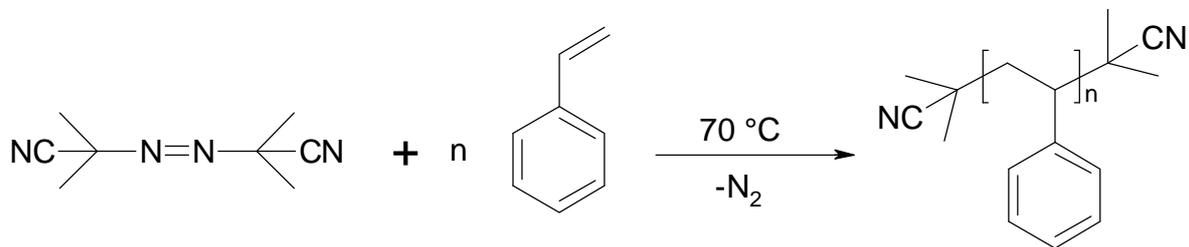
Protokoll

über Versuch Nr. 2

Kinetik der radikalischen Polymerisation

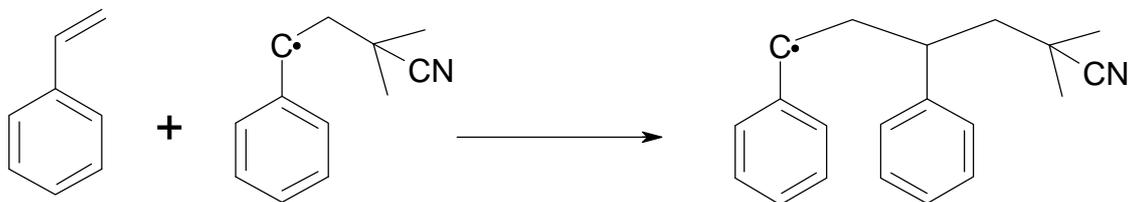
1. Allgemeiner Teil

Anhand der radikalisch induzierten Polymerisation von Styrol zu Polystyrol soll die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Initiatorkonzentration untersucht werden. Als Initiator dient Azobisisobutyronitril (AIBN):



Die Polymerisation verläuft nach einem Radikalkettenmechanismus; man unterscheidet verschiedene Stufen, den Kettenstart, das Kettenwachstum und den Kettenabbruch. Zum Kettenstart werden sog. Initiatoren verwendet, Substanzen, die unter bestimmten Bedingungen leicht in Radikale zerfallen. Breite Anwendung findet das oben genannte AIBN aber auch Dibenzoylperoxid oder andere Peroxide sind gebräuchlich. Die Initiatoren können durch thermischen Zerfall, Photolyse, Redoxreaktionen oder ionisierende Strahlung in Radikale zerfallen.

Einmal gebildete Initiatorradikale können die Doppelbindung der Monomeren unter Bildung eines neuen Radikals angreifen. Das neu gebildete Radikal seinerseits kann wiederum ein Monomermolekül angreifen usw. Es kommt zum Kettenwachstum:



Kettenabbruch kann durch Rekombination zweier aktiver Kettenenden erfolgen oder durch Disproportionierung, das heißt Wasserstoffübertragung von einem Kettenende auf ein anderes. Auch durch Wechselwirkung eines Initiatorradikals mit einer aktiven Kette kann es zum Abbruch kommen.

Aus den Geschwindigkeitsgesetzen der einzelnen Teilreaktionen (Herleitung siehe Praktikumsprotokoll) erhält man für die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit:

$$v_{Br} = k_w \sqrt{\frac{2fk_z[AIBN]}{k_{ab}}} [M]$$

Die Brutto-Geschwindigkeit oder Polymerisationsgeschwindigkeit ist definiert als die negative zeitliche Änderung der Monomer-Konzentration. zur Bestimmung dieser Änderung können alle physikalischen und chemischen Eigenschaften herangezogen werden, die sich während der Polymerisation ändern.

Ein in der Polymer-Chemie oft anwendbares Verfahren ist die Dilatometrie; sie beruht auf der Änderung des spezifischen Volumens beim Übergang vom Monomeren zum Polymeren. der Umsatz errechnet sich nach folgender Formel:

$$U = \frac{\Delta V}{KV} \cdot 100\% \quad \text{und} \quad K = \frac{V_M - V_P}{V_M}$$

mit V = Start-Volumen des Monomeren; DV = Volumenänderung durch Kontraktion;
 V_M = spez. Volumen des Monomeren; V_P = spez. Volumen des Polymeren

Durch Auftragen des Steighöhe im Dilatometer (entspricht dem Umsatz) gegen die Zeit erhält man aus der Geradensteigung die Reaktionsgeschwindigkeit.

Um die Abhängigkeit der Bruttogeschwindigkeit von der Konzentration der Edukte zu bestimmen, variiert man eine Konzentration – in unserem Fall die des Initiators – und hält die andere konstant. Um den Verbrauch an Monomerem vernachlässigen zu können, lässt man die Polymerisation nur bis zu Umsätzen kleiner als 5 % laufen. Die für jede Initiator-Konzentration ermittelte Polymerisationsgeschwindigkeit trägt man in doppelt logarithmischem Maßstab gegen die betreffende Initiator-Konzentration auf. Die Reaktionsordnung bezüglich des Initiator erhält man als Steigung der Geraden. Man erhält das Geschwindigkeitsgesetz:

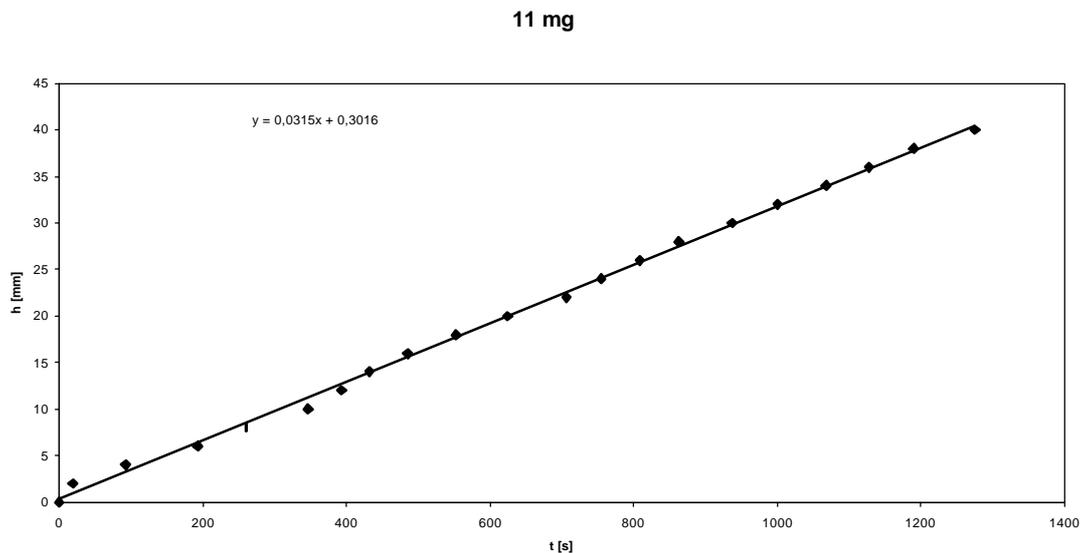
$$v_{Br} = K \cdot [I]^{1/2} \cdot [M]$$

2. Experimenteller Teil

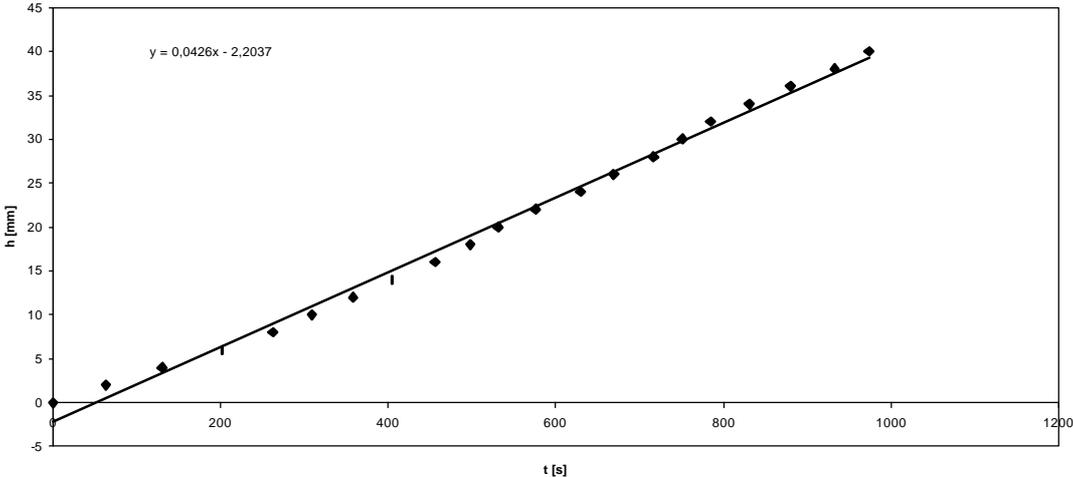
In vier 25 ml Messkolben werden jeweils 11, 20, 41, 80 mg AIBN eingewogen. Die Messkolben werden unmittelbar vor jeder Messung mit frisch destilliertem Styrol aufgefüllt. Mit dieser Lösung wird das Dilatometer bis zum Rand gefüllt. Als Dilatometer dient ein 10 ml Rundkolben mit eingesetztem – nicht gefettetem – Quickfit, in das wiederum eine Steigkapillare eingesetzt ist. Diese Apparatur taucht in einen auf 70 °C temperierten Thermostaten ein. Es ist darauf zu achten, dass sich keine Luft in der Apparatur befindet. Nachdem die thermische Ausdehnung zum Stillstand gekommen ist, beginnt man mit der Zeitmessung, wenn der Meniskus anfängt, zu sinken. Die Zeitablesung erfolgt alle zwei Skalenteile auf der Steigkapillare. Um brauchbare Ergebnisse zu erhalten ist es unbedingt wichtig, dass der Schliff am Quickfit dicht ist, da die Messlösung sonst durch den Schliff ausläuft und der Meniskus in der Steigkapillare zu schnell sinkt.

Höhe h [mm]	11 mg AIBN Zeit t [s]	20 mg AIBN Zeit t [s]	41 mg AIBN Zeit t [s]	80 mg AIBN Zeit t [s]
0	0	0	0	0
2	19	63		18
4	93	130		55
6	193	201	46	92
8	260	262		124
10	347	309	107	160
12	393	358		194
14	432	404		220
16	485	456	169	246
18	553	498		271
20	625	531	234	299
22	706	576	251	320
24	755	630	274	344
26	809	669	299	374
28	863	717	319	398
30	937	751	341	423
32	1001	785	360	443
34	1068	831	389	467
36	1128	880	410	495
38	1190	933	430	519
40	1276	974	453	543

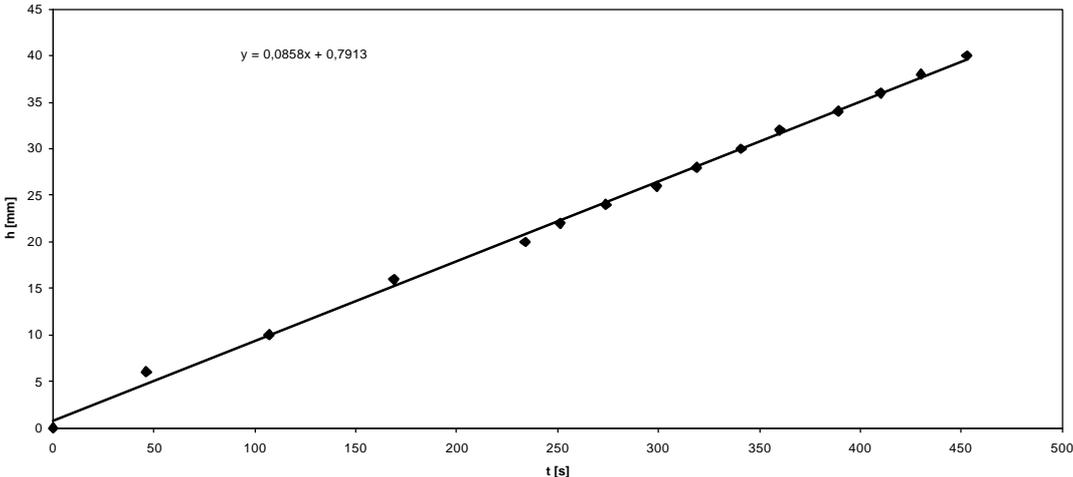
Durch Auftragen der Steighöhe gegen die Zeit erhält man folgende Diagramme für die jeweilige Konzentration:



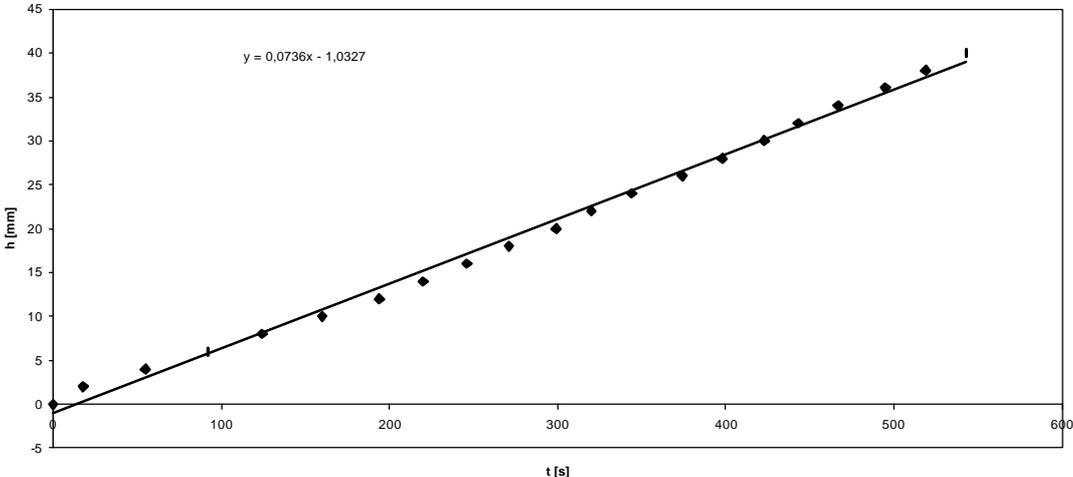
20 mg



41 mg



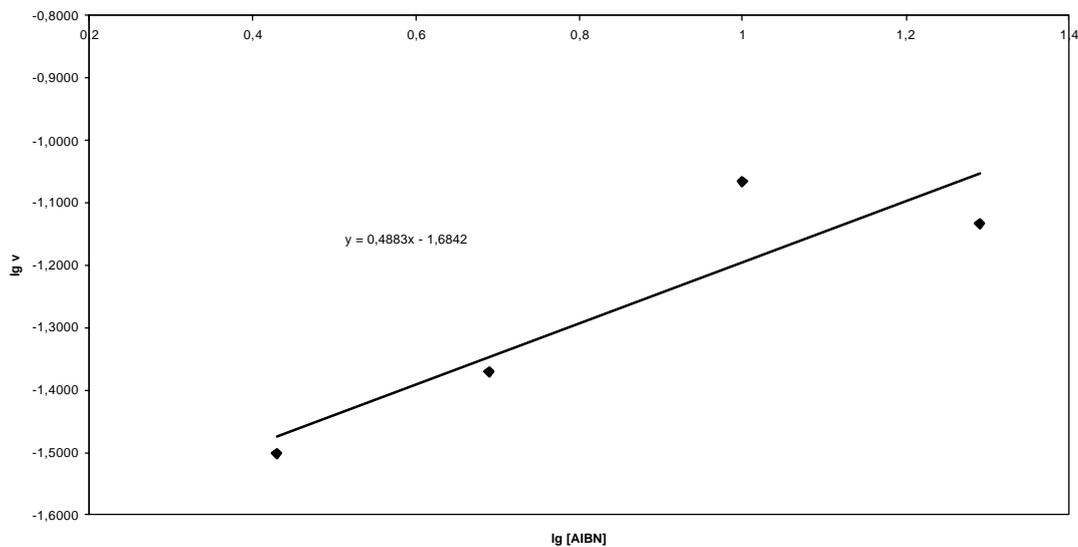
80 mg



Aus den Geradensteigungen erhält man die jeweilige Reaktionsgeschwindigkeit:

<i>Einwaage AIBN [mg]</i>	<i>Konz. AIBN [g/l]</i>	<i>Konz. AIBN [mmol/l]</i>	<i>lg [AIBN]</i>	<i>v_{Br}</i>	<i>lg v_{Br}</i>
11	0.44	2.68	0.43	0.0315	-1.5017
20	0.80	4.88	0.69	0.0426	-1.3706
41	1.64	10.00	1.00	0.0858	-1.0665
80	3.20	19.52	1.29	0.0736	-1.1331

Doppelt logarithmische Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeiten gegen die Initiatorkonzentrationen ergibt folgendes Diagramm:



Aus der Geradensteigung erhält man einen Wert für die Reaktionsordnung von 0.4883. Dieser Wert stimmt mit der theoretischen Reaktionsordnung von 0.5 recht gut überein, obwohl – wie aus dem Diagramm ersichtlich – die dritte Messung (41 mg) mit einem großen Fehler behaftet ist (Wägefehler, Ablesefehler?).

3. Literatur

- [1] Praktikumsanleitung
- [2] B. Vollmert, *Grundriss der makromolekularen Chemie*, Vollmert-Verlag, Karlsruhe 1988