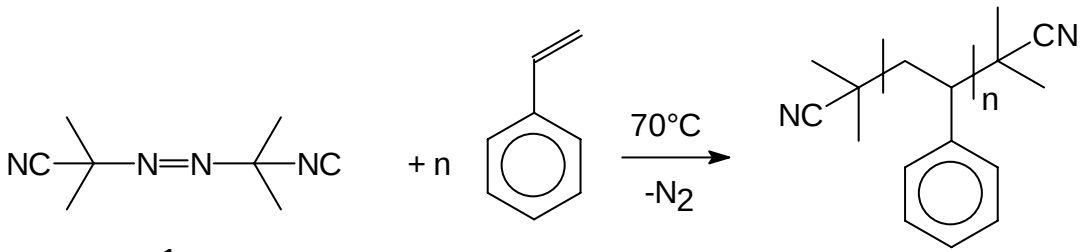
Andreas Stanzel

Protokoll zu Versuch 2: Kinetik der radikalischen Polymerisation

1. Allgemeiner Teil

Eine radikalische Polymerisation verläuft im Wesentlichen in 3 Schritten. Am Anfang muss die Reaktion in Gang kommen. Hierzu werden Radikalstarter wie Azobisisobutyronitril (AIBN) (**1**) zugesetzt. Auch andere Initiatoren, wie Dibenzoylperoxid oder Bestrahlung sind üblich. Die anfänglich gebildeten Radikale rekombinieren teilweise wieder miteinander. Jedoch ein erheblicher Teil der Initiatorradikale reagieren mit Monomeren, wobei sich der Initiator an das Monomer kovalent bindet und ein neues Polymerradikal entsteht. Dieses Polymerradikal, dessen Reaktivität mit steigender Kettenlänge gleich bleiben soll, reagiert nun wiederum mit einem Monomer. Es entstehen also schon nach kurzer Zeit sehr lange, aber nur wenige Polymere mit finaler Länge. Im letzten Schritt erfolgt der Kettenabbruch, entweder durch Rekombination zweier Radikale, durch Disproportionierung oder durch Kettenübertragung. Im letzten Fall werden keine Radikale vernichtet und eine Nachbarkette kann zum Wachsen initiiert werden. In diesem Versuch wird die Reaktionsgeschwindigkeit am Anfang der Polymerisation gemessen, da am Ende die Linearität der Reaktion wegen des Trommsdorff-Effektes abnimmt. Trommsdorff stellte fest, dass bei hohen Umsätzen die Reaktionsmischung viskoser wird, dadurch wird die Diffusion der noch unverbrauchten Monomere zum reaktiven Ende des Polymerradikals erschwert. Ferner kann die entstehende Reaktionswärme durch abnehmende Konvektion schlechter abgeführt werden, was zur Erwärmung des Reaktionsgemisches führt. Diese Temperaturerhöhung beschleunigt den Initiatorzerfall, was seinerseits zu einer weiteren Erhöhung der Temperatur führt. Im Extremfall kann der Kolbeninhalt explodieren. Im Praktikum wird die Kinetik der Polymerisation von Styrol (**2**) zu Polystyrol (**3**) untersucht.



1 2 3

Die im Praktikumsskript hergeleitete Bruttoreaktionsgeschwindigkeitsformel lautet:

$$v_{Br} = k_W \sqrt{\frac{2 f k_z [AIBN]}{k_{ab}}} [M]$$

Der zeitliche Verlauf der Reaktion wird durch das abnehmende Reaktionsvolumen dilatometrisch bestimmt. Der Umsatz U und die relative Volumenänderung K wird durch folgende Gleichungen bestimmt.

$$U = \frac{\Delta V}{KV}\ 100\% \qquad K = \frac{V_M - V_P}{V_M}$$

mit V = Start-volumen des Monomers, V = Volumenänderung durch Kontraktion
V_M = spezifische Volumen des Monomers, V_P = spez Volumen des Polymers

Man misst bei verschiedenen Zeiten und liest auf einer Steigkapillare den sinkenden Meniskus des Styrols ab. Durch Auftragen der Steighöhe (Umsatz) gegen die Zeit erhält man aus der Geradensteigung die Reaktionsgeschwindigkeit. Um die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Eduktkonzentration zu ermitteln, führt man mehrere Experimente mit unterschiedlicher Initiatorkonzentration durch. Um den Verbrauch an Edukten vernachlässigen zu können wird die Reaktion nach etwa 5% Umsatz abgebrochen. Das Geschwindigkeitsgesetz bezüglich der Reaktionsordnung lautet:

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

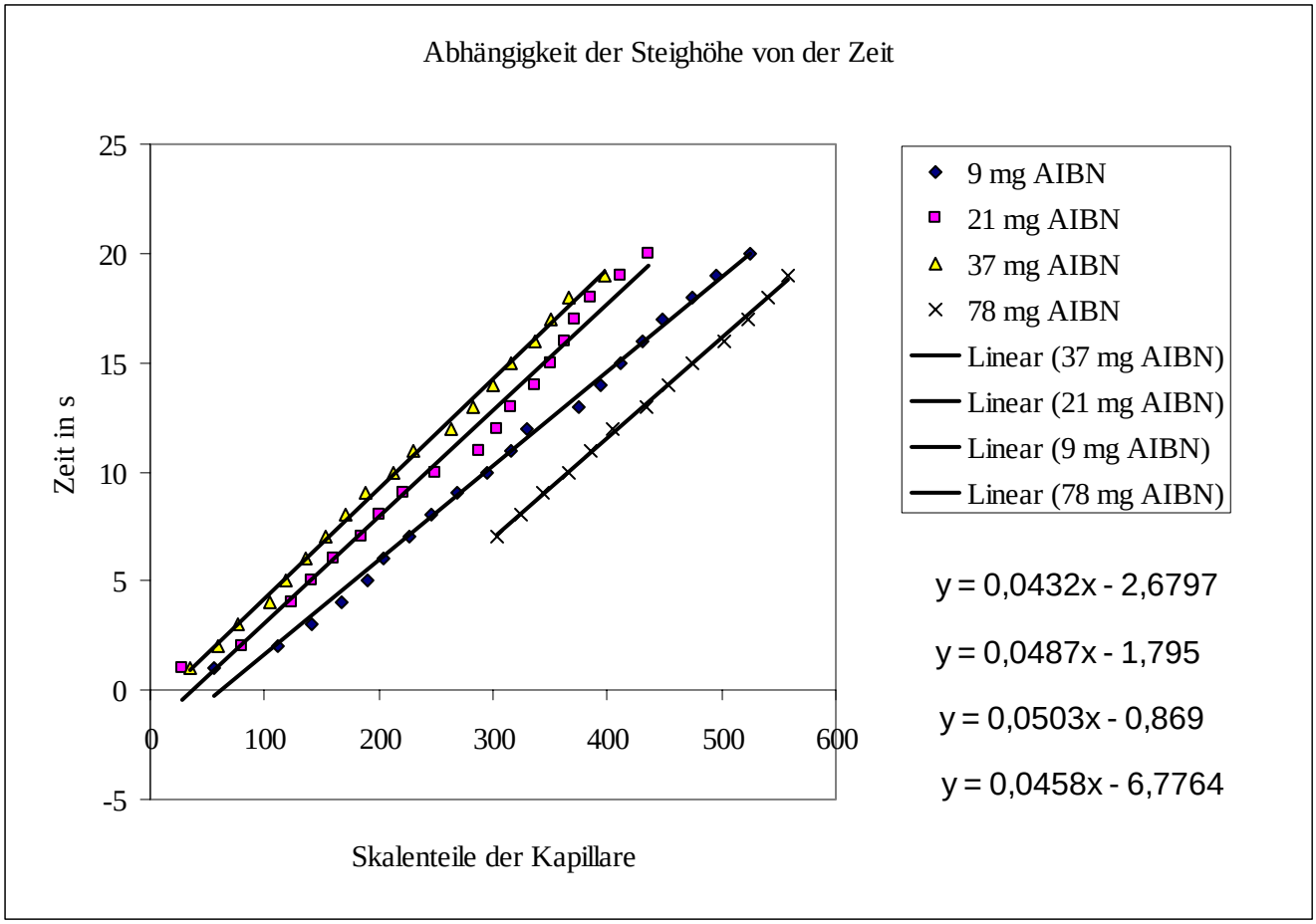
Durch doppelt-logarithmische Auftragung v gegen [I] erhält man aus der Geradensteigung die Reaktionsordnung.

2. Experimenteller Teil

Ein Thermostat wurde auf 70 °C getempert. In ihm befand sich, ein 10 ml Rundkolben mit Quickfit und Steigkapillare. Es wurden 9, 21, 37 und 78 mg AIBN (M = 192,26 $gmol^{-1}$) abgewogen und in 4 25 ml Messkolben gegeben. Erst kurz vor der Messung wurde der Messzylinderinhalt in frisch destilliertem Styrol gelöst und in den Kolben überführt. Die Lösung begann sich zunächst thermisch auszudehnen und das herquellende Styrol wurde abgetupft. Nach ungefähr 3 Minuten sank langsam der Meniskus in der Kapillare und die Steighöhe wurde in Abhängigkeit der Zeit aufgezeichnet. Der Versuch wurde mit allen Konzentrationen durchgeführt und jedes Mal wurden etwa 20 Messwerte notiert.

3. Messwerte und Auswertung

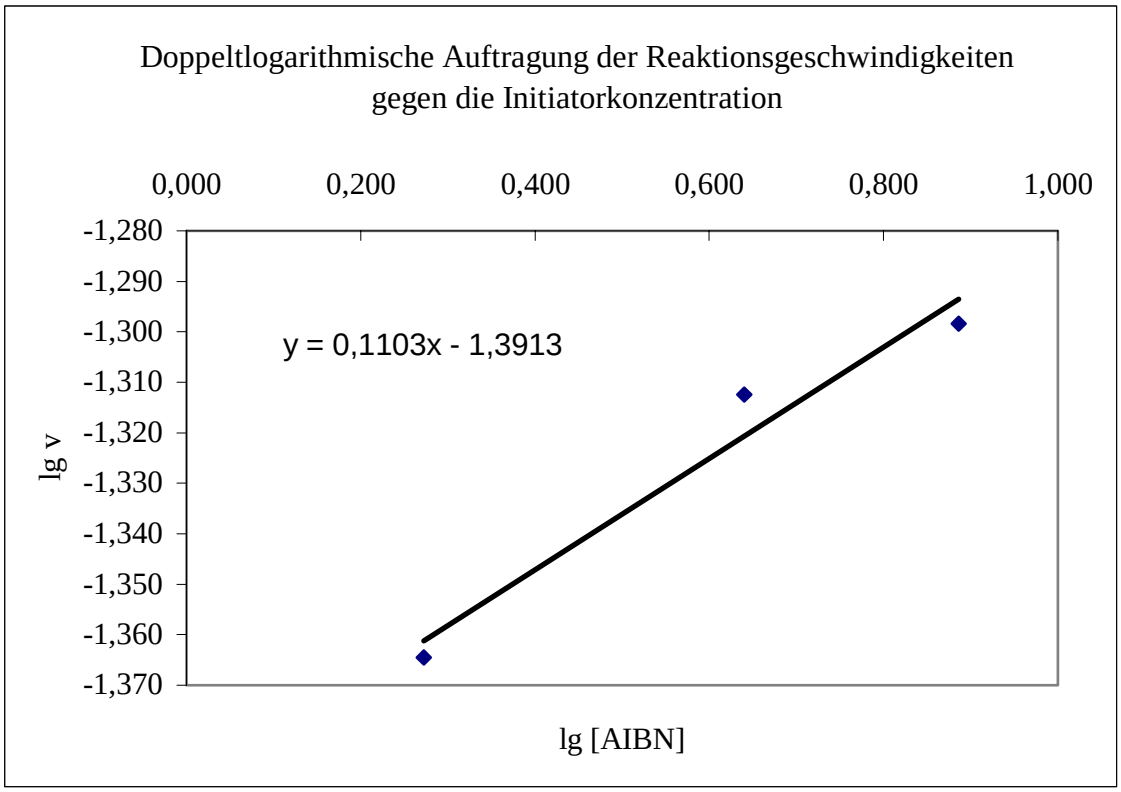
Skt	Einwaage 9 mg	Einwaage 21 mg	Einwaage 37 mg	Einwaage 78 mg
	t [s]	t [s]	t [s]	t [s]
1	56	28	35	47
2	111	80	59	71
3	141		77	127
4	168	124	105	155
5	190	141	119	187
6	204	160	136	256
7	227	185	153	303
8	246	201	171	325
9	268	221	189	344
10	294	250	212	366
11	315	287	230	386
12	329	303	264	404
13	375	316	283	434
14	395	337	300	454
15	411	351	316	475
16	431	362	337	503
17	449	372	351	523
18	475	386	367	541
19	496	411	398	559
20	525	436		



Das Diagramm zeigt die zeitlichen Styroldilatationen der 4 AIBN Konzentrationen. Der Graph der Einwaage 78 mg konnte erst ab 303 Sekunden in das Diagramm mit übernommen werden, da sonst keine Linearität mehr gewährleistet ist.

Aus den Geradensteigungen werden nun die jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmt.

Einwaage [mg]	[AIBN] [g/l]	[AIBN] [mmol/l]	lg [AIBN]	v(Brutto)	lg v(Brutto)
9	0,36	1,87	0,272	0,043	-1,365
21	0,84	4,37	0,640	0,049	-1,312
37	1,48	7,70	0,886	0,050	-1,298
78	3,12	16,23	1,210	0,046	-1,339



Da die Messung mit 78 mg AIBN Einwaage wahrscheinlich einem Wägefehler unterliegt wurde er nicht zur Ermittlung der Geradensteigung mit einbezogen. Trotz alledem weicht die ermittelte Reaktionsordnung von 0,1103 stark vom erwarteten Wert 0,5 ab. Dies könnte an unterschiedlichen Eintauchtiefen des Rundkolbens und an Ablesefehlern liegen.

4. Literatur

Praktikumsanleitung
B. Vollmert, *Grundriss der makromolekularen Chemie*, Vollmert-Verlag, Karlsruhe 1988