

# Grundlagen einer Reaktionskinetik der Mischpolymerisationen

Von

H. DOSTAL

Aus dem I. Chemischen Universitätsinstitut Wien

(Eingegangen am 20. 11. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 3. 12. 1936)

## 1. Einleitung.

Während die Reaktionskinetik der einheitlichen Polymerisationsreaktion auf Grund einer Reihe von Arbeiten<sup>1</sup> als aufgeklärt gelten kann, in dem Sinne, daß man es hierbei mit typischen Kettenreaktionen zu tun hat, besteht das Bedürfnis, die für dieses Problem entwickelten Formeln für den Fall der Mischpolymerisation zu ergänzen. Unter Mischpolymerisation ist dabei die Bildung solcher Makromoleküle gemeint, welche aus zwei oder mehr Arten von Grundbausteinen aufgebaut sind. Besonders sei darauf hingewiesen, daß wir hierbei ausschließlich an echte Polymerisationen denken, und nicht an jene Stufenreaktionen, welche bei den Polykondensationsprozessen vorliegen.

## 2. Grundlegende Betrachtungen.

Wenn wir wachstumsfähige Kettenmoleküle vor uns haben, welche in ein Gemenge von zwei Sorten von anlagerungsfähigen Grundbausteinen  $M_A$  und  $M_B$  eingebettet sind, werden sich regellos Kettenglieder von der einen oder der anderen Sorte anlagern, wobei das mittlere Häufigkeitsverhältnis von den in Frage kommenden Reaktionskonstanten abhängig ist. Das hier in Betracht kommende mittlere Häufigkeitsverhältnis muß über eine Strecke gebildet sein, welche einerseits eine Gliederzahl enthält, die groß gegen Eins ist, andererseits aber muß diese Strecke einer Wachstumszeit korrespondieren, innerhalb welcher die Änderung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches vernachlässigbar ist. Durch diese beiden Forderungen erscheint die Größenordnung des zur Mittelbildung herangezogenen Kettenabschnittes festgelegt. Es ist klar, daß wir jeweils den Schlußabschnitt des wachsenden Kettenmoleküles vor Augen haben. In diesem Schlußabschnitt möge sich die Häufigkeit von  $M_A$  und  $M_B$  verhalten wie  $\alpha:\beta$ ,

<sup>1</sup> G. GEE und E. K. RIDEAL, *Trans. Faraday Soc.* **31** (1935) 969; H. DOSTAL und H. MARK, *Z. physik. Chem. (B)* **29** (1935) 229; H. DOSTAL, *Mh. Chem.* **67** (1935) 1 und 63.

wobei  $\alpha + \beta = 1$  vorausgesetzt sein soll. Wir stellen uns die Aufgabe, die Größen  $\alpha$  und  $\beta$  aus den Reaktionskonstanten der in Frage kommenden Teilreaktionen zu bestimmen.

Falls das Kettenmolekül mit einem  $M_A$ -Glied schließt, sei die Reaktionskonstante, die maßgebend ist für die Anlagerung eines weiteren  $M_A$ :

$$a,$$

und diejenige für die Anlagerung eines  $M_B$ :

$$a_B.$$

Falls das Kettenmolekül mit einem  $M_B$ -Glied schließt, seien die entsprechenden zwei Reaktionskonstanten

$$b_A \text{ und } b.$$

Es ist klar, daß man es hier nicht mit Aussicht auf Erfolg unternehmen kann, die reaktionskinetischen Differentialgleichungen aufzustellen und zu integrieren. Man muß vielmehr von der Tatsache Gebrauch machen, daß Kettenmoleküle unter gleichbleibenden Bedingungen im Mittel mit konstanter Geschwindigkeit ihr Wachstum fortsetzen, wobei für den Betrag dieser Geschwindigkeit die bezügliche Reaktionskonstante maßgebend ist.

Die eben erwähnten gleichbleibenden Bedingungen bedeuten, daß die Konzentration der beiden Grundsubstanzen sich nicht merklich ändern darf. (Dies ist exakt nur im Zeitdifferential erfüllt.) Die genannten Konzentrationen mögen kurz mit  $A$  und  $B$  bezeichnet werden.

### 3. Der rechnerische Ansatz.

Nach dem in 2. Gesagten kann die Wachstumsgeschwindigkeit für  $M_A$ -Anlagerung, falls das Kettenmolekül mit einem  $M_A$ -Glied schließt, durch

$$a \cdot A,$$

falls es mit einem  $M_B$ -Glied schließt, durch

$$b_A \cdot A$$

dargestellt werden, im Mittel also durch

$$(1_A) \quad q_A = (\alpha a + \beta b_A) A.$$

Die Wachstumsgeschwindigkeit für  $M_B$ -Anlagerung ergibt sich analog

$$(1_B) \quad q_B = (\alpha a_B + \beta b) B.$$

Andererseits folgt aus der Bedeutung von  $\alpha$  und  $\beta$

$$(2) \quad \alpha : \beta = q_A : q_B.$$

Somit findet man durch Einsetzen von (1<sub>A</sub>), (1<sub>B</sub>) in (2)

$$\frac{\beta}{\alpha} = \frac{\alpha a_B + \beta b}{\alpha a + \beta b_A} \cdot \frac{B}{A}$$

oder

$$(3) \quad \frac{1-\alpha}{\alpha} = \frac{\alpha a_B + (1-\alpha)b}{\alpha a + (1-\alpha)b_A} \cdot \frac{B}{A}.$$

Aus (3) kann  $\alpha$ , und daraus auch  $\beta$  bestimmt werden. Beide Größen ergeben sich als Funktionen von  $(B:A)$ .

Für den Verbrauch der Grundsubstanzen folgt

$$(4) \quad \frac{dA}{dt} = -Kq_A, \quad \frac{dB}{dt} = -Kq_B,$$

wobei  $K$  bis auf einen Proportionalitätsfaktor die vorhandene Anzahl wachstumsfähiger Kettenmoleküle darstellt. Diese ist identisch mit der Anzahl der vorher gebildeten Polymerisationskeime, falls nicht ein Teil der Kettenmoleküle durch eine sogenannte Abbruchreaktion stabilisiert ist. Die Größe  $K$  ist also im allgemeinen von den Vorgängen in der vor  $dt$  abgelaufenen Zeit abhängig, wodurch die Gleichungen (4) zu Integro-Differentialgleichungen werden. Einzig im Falle einer starken Abbruchreaktion ist  $K$  eine Funktion des aktuellen Zustandes, da in diesem Falle jede Kette kurze Zeit nach der Keimbildung bereits stabilisiert ist.

Wir betrachten als Beispiel den Fall, daß die Keimbildung bimolekular, und der Grundsubstanz  $M_A$  vorbehalten ist. Die Abbruchreaktion möge mit einer von  $A, B, \alpha$  unabhängigen Geschwindigkeit verlaufen. Dann ist in (4)

$$(5) \quad K = K_0 \cdot A^2$$

einzusetzen. Bei der darauffolgenden Integration darf nicht vergessen werden, daß zufolge (3) die in  $q_A$  und  $q_B$  eingehenden Größen  $\alpha, \beta$  ihrerseits von  $A$  und  $B$  abhängen.

Die Molekülketten sind im Falle einer starken Abbruchreaktion nicht in Abschnitte von variabler Zusammensetzung zerlegt, da ja in diesem Falle das Wachstum nur kurze Zeit erfolgt. Dagegen bleibt die Tatsache bestehen, daß man am Schlusse des Prozesses Ketten von ungleicher Zusammensetzung in Händen hat, da sie verschiedenes Entstehungsdatum besitzen.

Ich möchte nicht verfehlen, Herrn Prof. Dr. H. MARK für die Anregung dieser Arbeit meinen ergebensten Dank zum Ausdruck zu bringen.