

Über die Reaktionskinetik der Kettenpolymerisationen

Von

H. DOSTAL

in Wien

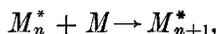
Mit 6 Figuren im Text

(Eingegangen am 22. 5. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 1. 7. 1937)

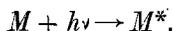
I. Einleitung.

Es darf heute als ausgemachte Tatsache gelten, daß die Prozesse der Kettenpolymerisation, z. B. der Vinyl-derivate, durch die Aneinanderreihung eines Keimbildungs- (I), eines Kettenwachstums- (II) und eines Stabilisationsprozesses (III) einigermaßen zutreffend dargestellt werden können¹. Der Teilprozeß III *kann* in erster Näherung entfallen, falls der Fortgang von (II) durch einen rasch abnehmenden sterischen Faktor hinreichend begrenzt ist; doch ist es zweifelhaft, ob derartiges in Wirklichkeit vorkommt.

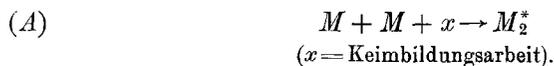
Während (II), die Polymerisationsreaktion im engeren Sinne, stets ein bimolekularer Vorgang ist



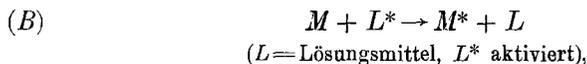
bestehen für die Reaktionsordnung von (I) und (III) mehrere Möglichkeiten. Eine photochemische Keimbildung ist als monomolekular anzunehmen:



Bei thermischer Polymerisation wird in der Regel ein bimolekularer Ansatz richtig sein:



Im besonderen Fall der Polymerisation in Lösung ist eine Möglichkeit



¹ W. CHALMERS, Journ. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 912. — SEMENOFF, „Chemical Kinetics and Chain Reactions“, Oxford 1935, Seite 444. — H. DOSTAL und H. MARK, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 299. — H. DOSTAL und H. MARK, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 54.

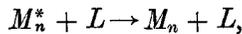
ins Auge zu fassen; sie wird dann zu erwarten sein, wenn zwischen den Energiestufen der M und L geeignete Beziehungen bestehen. Da eine zeitliche Konzentrationsänderung des Lösungsmittels in erster Näherung nicht gegeben ist, kann der Fall (B) in reaktionskinetischer Hinsicht als monomolekular („pseudomonomolekular“) angesetzt werden — wobei die Reaktionskonstante einen Faktor enthält, welcher der molaren Konzentration des Lösungsmittels entspricht.

In anderen Fällen kann diese Konstante eine Katalysatorkonzentration enthalten. Ähnliches gilt für die Reaktionskonstanten des Teilprozesses III.

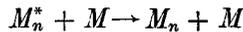
Die Stabilisationsreaktion (III) ist entweder monomolekular anzusetzen:



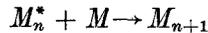
(oder



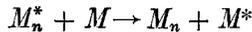
was rechnerisch auf dasselbe hinausläuft), oder bimolekular mit den Varianten



und



(während die Möglichkeit



außer Betracht bleiben möge).

Im folgenden wird zwecks Erlangung eines allgemeineren Überblickes die Reaktionsordnung der Keimbildung allgemein mit ϵ , diejenige der Stabilisation mit η bezeichnet. Die Reaktionskonstanten von I, II und III seien mit k_1, k_2, k_3 bezeichnet. Die Konzentration $[M]$ wird im folgenden der Einfachheit halber kurz M geschrieben. Hauptaufgabe ist die Herleitung der Zeitabhängigkeit $M=M(t)$, die man oft experimentell zu verfolgen Gelegenheit hat. $M(t)$ nimmt vom Anfangswert $M(0)=A$ bis $M(\infty)=0$ ab. Gewöhnlich betrachtet man anstatt $M(t)$ den Umsatz $S(t)=A-M(t)$, der von $S(0)=0$ bis $S(\infty)=A$ ansteigt.

II. Der Fall einer sehr kurzen Wachstumsdauer.

Da die Beziehungen sich dann besonders einfach gestalten, wenn die individuelle Wachstumsdauer im Gesamtprozeß vernachlässigbar kurz ist, möge mit diesem Spezialfall begonnen werden.

a) Die Stabilisationsreaktion.

Unter den Ketten, die zur Zeit $t=t_0$ gekeimt sind, wird der Anteil der wachstumsfähigen in der Folgezeit stetig kleiner. Im Zeitintervall von t bis $t+dt$ vermindert sich dieser Anteil um den Bruchteil

$$(1) \quad d\mu = k_3 M^{\eta-1} dt.$$

Man erhält die Änderung durch Multiplikation mit dem Faktor

$$(1 - k_3 M^{\eta-1} dt)$$

oder anders geschrieben

$$e^{-k_3 M^{\eta-1} dt}.$$

Das Produkt aller dieser Faktoren von $t=t_0$ bis $t=t_0 + \tau$ wird durch

$$(2) \quad e^{-k_3 M^{\eta-1} \int_{t_0}^{t_0+\tau} dt} = e^{-k_3 M^{\eta-1} \tau}$$

dargestellt, da M im vorliegenden Fall einer kurzen Zeitspanne als zeitlich konstant angesehen werden kann. Die mittlere Lebensdauer einer wachsenden Kette ergibt sich daraus zu

$$(3) \quad \delta(t) = \frac{1}{(k_3 M^{\eta-1})} = k_3^{-1} M^{1-\eta}.$$

Die in dieser Zeit δ erreichte Kettenlänge wird durch

$$(4) \quad \bar{n}(t) = \delta(t) k_2 M$$

dargestellt, weil die Wachstumsgeschwindigkeit gleich $k_2 M$ ist. Aus (3) und (4) folgt

$$(5) \quad \bar{n}(t) = k_3^{-1} k_2 M^{2-\eta}.$$

Die zum Mittelwert (5) gehörige individuelle Größenverteilung wird in kontinuierlicher Auffassung durch den Ausdruck

$$(5a) \quad \varphi(n, n+dn) = e^{-n/\bar{n}} dn/\bar{n}$$

wiedergegeben, wie man am einfachsten durch eine Wahrscheinlichkeitsbetrachtung findet². Es besteht die Normierung

$$\int_0^{\infty} \varphi(n, n+dn) = 1.$$

² G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 379.

b) Die Keimbildungsreaktion.

In der Zeit von t bis $t + dt$ entstehen

$$k_1 dt M^\varepsilon$$

Polymerisationskeime, die insgesamt

$$k_1 dt M^\varepsilon \bar{n}$$

monomere Molekel verbrauchen. Daraus folgt

$$(6) \quad dM = -k_1 dt M^\varepsilon \bar{n}$$

und wegen (5)

$$(7) \quad dM/dt = -k_3^{-2} k_2 k_1 M^{\varepsilon+2-\eta}.$$

Die Integration von (7) mit der Anfangsbedingung $M(0) = A$ ergibt

$$(8) \quad (\eta - \varepsilon - 1) k_3^{-1} k_2 k_1 t = A^{\eta - \varepsilon - 1} - M^{\eta - \varepsilon - 1}$$

bzw. im speziellen Falle $\eta - \varepsilon - 1 = 0$

$$(8') \quad k_3^{-1} k_2 k_1 t = \ln A - \ln M.$$

Durch (8), (8') ist das kinetische Hauptproblem für den vorliegenden Fall gelöst.

c) Die mittlere Molekülgröße als Funktion der Zeit.

Im Falle $\eta = 2$ (bimolekulare Stabilisation) ergibt sich zufolge (5) \bar{n} als zeitlich konstant. Dann wird auch die mittlere Molekülgröße im experimentell gewonnenen Reaktionsprodukt durch (5) dargestellt. In allen anderen Fällen ist die beobachtbare mittlere Molekülgröße $\bar{\bar{n}}$ in folgender Weise als Zeitmittel zu bilden

$$(9) \quad \bar{\bar{n}} = \frac{\int_0^t \bar{n} M^\varepsilon dt}{\int_0^t M^\varepsilon dt},$$

weil die Keimbildungshäufigkeit proportional M^ε ist. Mit (5) folgt aus (9)

$$\bar{\bar{n}} = k_3^{-1} k_2 \int_0^t M^{\varepsilon - \eta + 2} dt \left/ \int_0^t M^\varepsilon dt \right.,$$

worin zwecks Auswertung noch mittels (7) dt durch dM ausgedrückt werden kann:

$$(9') \quad \bar{n}(t) = k_3^{-1} k_2 \int_{M(t)}^A dM \left| \int_{M(t)}^A M^{\eta-2} dM \right.$$

$$= k_3^{-1} k_2 \frac{(\eta-1)[A-M(t)]}{A^{\eta-1} - [M(t)]^{\eta-1}} \quad \text{bzw.} \quad = k_3^{-1} k_2 \frac{A-M(t)}{\ln A - \ln M(t)} \quad (\text{für } \eta=1).$$

(Das Paradoxon $\bar{n} \rightarrow 0$ für $t \rightarrow \infty$ beruht nur auf der kontinuierlichen Auffassung der Kettengliederzahl, welche der Wirklichkeit nicht entspricht.) Einer analogen Mittelbildung kann auch die individuelle Größenverteilung (5 a) unterworfen werden.

d) Verallgemeinerungen.

Falls die Stabilisation auf mehrere konkurrierende Arten mit den Konstanten und Reaktionsordnungen k'_s, η' bzw. $k''_s, \eta'' \dots$ vor sich geht, hat man anstatt (1)

$$(1') \quad d\mu = k'_s M^{\eta'-1} dt + k''_s M^{\eta''-2} dt + \dots,$$

daraus ferner

$$\delta(t) = 1 / (k'_s M^{\eta'-1} + k''_s M^{\eta''-1} + \dots),$$

$$\bar{n}(t) = (k_2 M) / (k'_s M^{\eta'-1} + k''_s M^{\eta''-1} + \dots)$$

$$(7') \quad dM/dt = -(k_2 k_1 M^{\varepsilon+1}) / (k'_s M^{\eta'-1} + k''_s M^{\eta''-1} + \dots).$$

Ist auch die Keimbildung eine mehrfache, so gilt anstatt (6)

$$(6') \quad dM = -\bar{n} dt (k'_1 M^{\varepsilon'} + k''_1 M^{\varepsilon''} + \dots)$$

und an Stelle von (7) tritt als allgemeinste Fassung^{2a}

$$(7'') \quad \frac{dM}{dt} = -k_2 M \frac{k'_1 M^{\varepsilon'} + k''_1 M^{\varepsilon''} + \dots}{k'_s M^{\eta'-1} + k''_s M^{\eta''-1} + \dots}.$$

III. Der Fall einer nicht verschwindenden individuellen Wachstumsdauer.

a) Grundlegende Entwicklungen.

Unter den Ketten, die zur Zeit τ gekeimt sind, ist zur Zeit $t > \tau$ noch der Bruchteil

$$(10) \quad e^{-k_3 \int_{\tau}^t [M(\vartheta)]^{\eta-1} d\vartheta}$$

wachstumsfähig. Denn im Zeitintervall ϑ bis $\vartheta + d\vartheta$ vermindert sich die Anzahl der wachstumsfähigen Ketten um den Faktor

$$(11) \quad 1 - k_3 [M(\vartheta)]^{\eta-1} d\vartheta = e^{-k_3 [M(\vartheta)]^{\eta-1} d\vartheta}$$

^{2a} Vgl. H. SUSS, K. PILCH und H. RUDORFER, Österr. Chemiker-Zeitung 1937, Nr. 11.

und das Produkt aller dieser Faktoren von $\vartheta = \tau$ bis $\vartheta = t$ wird durch (10) dargestellt. Nun entstehen in der Zeit von τ bis $\tau + d\tau$

$$k_1 [M(\tau)]^\varepsilon d\tau$$

Keime; von diesen sind zur Zeit t noch

$$(12) \quad k_1 [M(\tau)]^\varepsilon d\tau e^{-k_3 \int_{\tau}^t [M(\vartheta)]^{\eta-1} d\vartheta}$$

wachstumsfähig. Die Gesamtzahl wachstumsfähiger Keime wird zur Zeit t durch

$$(13) \quad k_1 \int_0^t [M(\tau)]^\varepsilon e^{-k_3 \int_{\tau}^t [M(\vartheta)]^{\eta-1} d\vartheta} d\tau$$

dargestellt. Der Verbrauch der Grundsubstanz wird durch

$$(14) \quad \frac{dM(t)}{dt} = -k_2 k_1 \int_0^t [M(\tau)]^\varepsilon e^{-k_3 \int_{\tau}^t [M(\vartheta)]^{\eta-1} d\vartheta} d\tau$$

geregelt; aus dieser Gleichung kann prinzipiell M als Funktion von t bestimmt werden.

Die Verallgemeinerung von (14) für kombinierte Start- und Abbruchprozesse (analog II d) lautet

$$(14') \quad \frac{dM(t)}{dt} = \\ = -k_2 \int_0^t \{k_1' M^{\varepsilon'} + k_1'' M^{\varepsilon''} + \dots\} e^{-\int_{\tau}^t \{k_3' M^{\eta'-1} + k_3'' M^{\eta''-1} + \dots\} d\vartheta} d\tau.$$

b) Diskussion der Hauptformel.

Für kleine Werte von t , also für den Beginn der Polymerisationsreaktion, gilt in erster Näherung

$$[M(\tau)]^\varepsilon = A^\varepsilon \quad \text{und} \quad e^{-k_3 \int_{\tau}^t M^{\eta-1} d\vartheta} = e^{-k_3 \cdot 0} = 1,$$

also nach (14)

$$dM/dt = -k_2 k_1 \int_0^t A^\varepsilon d\tau = -k_2 k_1 A^\varepsilon t$$

oder integriert

$$(15) \quad S(t) = A - M(t) = k_2 k_1 A^\varepsilon t^2 / 2.$$

Die quadratische Zeitabhängigkeit besagt, daß die S - t -Kurve als Parabel mit horizontaler Tangente und steiler Aufwärtskrümmung beginnt — die sogenannte Induktionsperiode. Im Abschnitt II

fehlte die Induktionsperiode, wie man aus (7) mittels Einsetzen von $M(0)=A$ sofort erkennt. Das Ende der Induktionsperiode wird durch

$$(16) \quad d^2 M/dt^2 = 0$$

bestimmt; daraus folgt:

$$0 = \frac{d}{dt} \int_0^t M^\varepsilon e^{-k_3 \int_0^t M^{\eta-1} d\vartheta} d\tau,$$

also

$$0 = M^\varepsilon - k_3 M^{\eta-1} \int_0^t M^\varepsilon e^{-k_3 \int_0^t M^{\eta-1} d\vartheta} d\tau.$$

Unter der Voraussetzung, daß für diese gesuchte Stelle noch gesetzt werden kann:

$$(17) \quad M(t) \doteq M(0) = A, \quad M(\vartheta) \doteq A$$

folgt, wenn folgerichtig nur „ $\doteq 0$ “ anstatt „ $= 0$ “ verlangt wird, mittels Kürzen durch A^ε :

$$\begin{aligned} 1 &\doteq k_3 A^{\eta-1} \int_0^t e^{-k_3 A^{\eta-1} (t-\tau)} d\tau = \\ &= k_3 A^{\eta-1} e^{-k_3 A^{\eta-1} t} \int_0^t e^{k_3 A^{\eta-1} \tau} d\tau = 1 - e^{-k_3 A^{\eta-1} t}, \end{aligned}$$

d. h.

$$(18) \quad \underline{e^{-k_3 A^{\eta-1} t} \ll 1.}$$

Gleichung (18) ermöglicht, t mit dem Anfangswert $\delta(0)$ der mittleren Wachstumsdauer $\delta(t)$ in Verbindung zu bringen. Es folgt nämlich aus (3) wegen $M(0)=A$: $\frac{1}{\delta(0)} = k_3 A^{\eta-1}$, so daß für (18) auch

$$(18') \quad \underline{e^{-t/\delta(0)} \ll 1}$$

geschrieben werden kann. Nach (18') ist das Ende der Induktionsperiode erreicht, sobald t ein kleines Vielfaches von $\delta(0)$ ist. (Dadurch wird es verständlich, daß in Abschnitt II keine Induktionsperiode auftrat.) Das Resultat gilt jedoch nur, wenn man hinterher feststellen kann, daß an der ermittelten Stelle noch (17) zutrifft.

Für die Gestalt der Induktionsperiode sei auf ref. 4 verwiesen.

Man wird den Tatsachen am ehesten dadurch gerecht, daß man das Resultat (18') für den Beginn mit den in II gefundenen Resultaten für den weiteren Verlauf kombiniert. Es sei noch

darauf hingewiesen, daß Gl. (7) als Grenzfall von (14) herauskommt, wenn k_2 und k_3 mit konstantem positivem Verhältnis gegen Unendlich gehen.

Zur besseren Übersicht ist der zeitliche Reaktionsablauf nach Gl. (8), (8') in Fig. 1 für einige spezielle Reaktionsordnungen graphisch dargestellt, ebenso die zeitliche Variation der mittleren Molekülgröße nach Gl. (9') in Fig. 2 bis 4. Im Falle der erheblicheren Wachstumdauer, die in diesem Kapitel betrachtet worden ist, kommt zu Beginn der Kurven der Fig. 1 eine kleine Induktionsperiode hinzu.

Eine auffällige Erscheinung ist die für monomolekulare Keimbildung ($\varepsilon=1$) und trimolekulare Stabilisation ($\eta=3$) auftretende Tatsache, daß die Reaktion nach endlicher Zeit beendet erscheint (vgl. die entsprechenden Kurven in Fig. 1 und 2). Der Vergleich mit der Erfahrung lehrt, daß dieser Fall wohl kaum verwirklicht ist, wie überhaupt der trimolekulare Ansatz der Stabilisation weniger in Frage kommen dürfte. Übrigens gilt das eben erwähnte Ergebnis nur in der Grenze der unendlich kurzen Wachstumdauer (Abschnitt II). Im Falle der endlichen Wachstumdauer tritt an Stelle der Geraden in Fig. 1 die Kurve Fig. 1a. (Das Entsprechende gilt für die Kurve 3 der Fig. 2.) Die Erklärung ist, daß die mittlere Wachstumdauer nach (3) mit $M^{1-\eta}$, also jetzt mit M^{-2} proportional ist, was für $M \rightarrow 0$ immer größer wird und gegen Unendlich geht. Dadurch stößt man bei fortschreitender Reaktion stets auf einen Punkt, wo die in Fig. 1 zugrundegelegte Voraussetzung der kleinen Wachstumdauer nicht mehr gilt. Wir fügen diese Bemerkung nur deswegen hinzu, weil das Paradoxe des Resultates beseitigt wird und halten nach wie vor den betrachteten Spezialfall für nicht realisierbar.

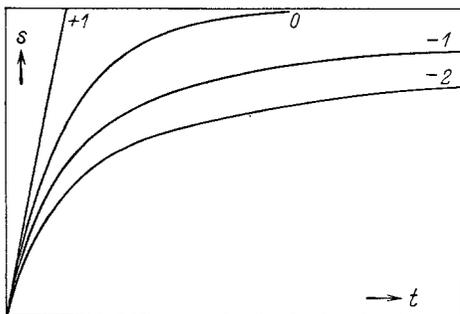


Fig. 1. Die Polymerisation als Funktion der Zeit.
 $\eta - \varepsilon - 1 = +1, 0, -1, -2$.

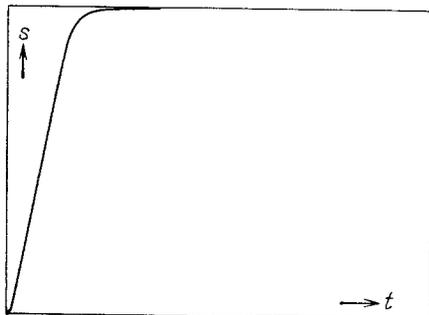


Fig. 1a. Die erste Kurve der Fig. 1 mit Berücksichtigung der endlichen Wachstumdauer.

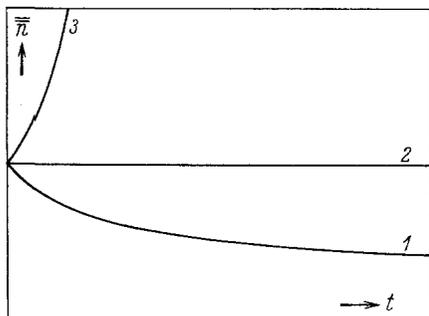


Fig. 2. Der mittlere Polymerisationsgrad als Funktion der Zeit. $\varepsilon=1$, $\eta=1, 2, 3$.

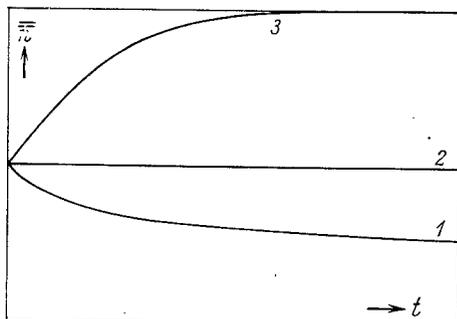


Fig. 3. Der mittlere Polymerisationsgrad als Funktion der Zeit. $\varepsilon=2$, $\eta=1, 2, 3$.

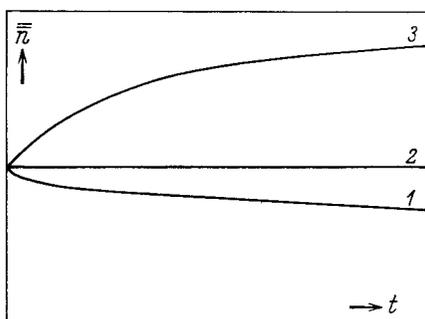


Fig. 4. Der mittlere Polymerisationsgrad als Funktion der Zeit. $\varepsilon=3$, $\eta=1, 2, 3$.

IV. Der Wachstumsabbruch durch den sterischen Faktor.

Zum Abschlusse sei noch der Fall betrachtet, daß die Wirkung der Stabilisationsreaktion zurücktrete hinter derjenigen eines sterischen Faktors, der mit zunehmender Kettenlänge unbegrenzt abnimmt. Das Gesetz dieser Abnahme sei durch den Ansatz für die Reaktionskonstante des Wachstums

$$(19) \quad k_2 = K e^{-\alpha n}$$

dargestellt, worin α und K Konstante bedeuten, während n die jeweils erreichte Anzahl der Kettenglieder bezeichnet. Dieser Ansatz ist bereits früher als wahrscheinlich hingestellt worden³.

Wir beschränken uns hier auf den Beginn des Prozesses, so daß in erster Näherung mit der Anfangskonzentration A gerechnet werden kann. Dann folgt aus (19) für ein bestimmtes Kettenmolekül, das zur Zeit τ gekeimt ist,

$$(20) \quad \frac{dn}{dt} = K A e^{-\alpha n},$$

³ H. DOSTAL, Mh. Chem. **67** (1935) 63; S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) **144** (1936) 637.

weil die Wachstumsgeschwindigkeit im Mittel durch

$$k_2 M \doteq k_2 A = KA e^{-\alpha n}$$

dargestellt werden kann. Aus (20) folgt

$$\frac{dt}{d(\alpha n)} = \frac{e^{\alpha n}}{\alpha KA}, \quad t - \tau = \frac{e^{\alpha n} - 1}{\alpha KA}, \quad n = \frac{1}{\alpha} \ln \{ \alpha KA (t - \tau) + 1 \},$$

und weil in der Zeit $d\tau$ $k_1 A^\varepsilon$ Keime entstehen, folgt

$$S = \int_0^t k_1 A^\varepsilon n \cdot d\tau = k_1 A^\varepsilon \frac{1}{\alpha} \int_0^t \ln \{ \alpha KA (t - \tau) + 1 \} d\tau,$$

also mit der Substitution

$$(21) \quad \begin{aligned} \alpha KA (t - \tau) + 1 &= x \\ S &= k_1 A^\varepsilon \frac{1}{\alpha} \int_1^{1 + \alpha KA t} \ln x \cdot dx. \end{aligned}$$

Die leicht durchzuführende Ausrechnung des Integrals darf hier unterlassen werden. Die graphische Darstellung von (21) ist in Fig. 5 wiedergegeben⁴.

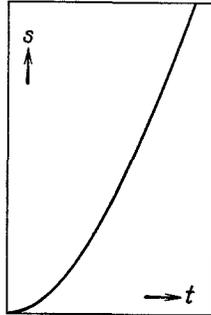


Fig. 5. Die Induktionsperiode im Falle eines sterischen Kettenabbruches.

V. Über die Größenordnungen der Konstanten.

Die in dieser Richtung interessanteste Frage ist diejenige nach der Größenordnung der mittleren Wachstumsdauer δ und

⁴ (Zusatz bei der Korrektur am 22. VI. 1937.) Damit ist der Anfangsteil der Reaktion festgelegt; der weitere Verlauf kann nach den Formeln von Abschnitt II für bimolekulare Stabilisation bestimmt werden (das Gemeinsame ist nämlich die zeitliche Konstanz der mittleren Molekülgröße). Die Induktionsperiode kann auch hier unmeßbar klein ausfallen. Charakteristisch für den Fall der sterischen Wachstumsbegrenzung ist ein nahezu homogenes Reaktionsprodukt (im Gegensatz zu Formel 5a); falls man, z. B. bei einem natürlichen hochmolekularen Stoff, diesen Sachverhalt antrifft, wird man daraus auf einen sterischen Wachstumsabbruch schließen dürfen.

damit nach der Größenordnung der Induktionsperiode. Sehr oft ist die Induktionsperiode unmeßbar klein; dies steht in Einklang mit der sonst beobachteten Ablaufdauer chemischer Reaktionsketten, z. B. der photochemischen Chlorknallgasreaktion. Induktionsperioden von meßbarer Größe (Stunden) sind von uns und anderen gelegentlich beobachtet worden ⁵. Es ist möglich, aber nicht gewiß, daß sie auf entsprechend großer Wachstumsdauer und nicht auf Nebeneffekten (infolge Beimengungen) beruhen.

Ich möchte nicht verfehlen, Herrn Prof. Dr. H. MARK für die Anregung dieser Arbeit meinen ergebensten Dank auszusprechen.

⁵) H. DOSTAL und H. MARK, Z. angew. Ch. **50** (1937) 348. — H. DOSTAL und W. JORDE, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 23.