

Zur Kinetik von Polymerisationen ohne Initiierungsschritt*

Von

H. Tompa

Union Carbide European Research Associates, Brüssel 18, Belgien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 13. Dezember 1963)

Das Verfahren der Momente der Verteilung und der erzeugenden Funktion wird auf Polymerisationen mit einmaliger Zugabe von Initiator und ohne weitere Initiierung, mit monomolekularem oder bimolekularem Abbruchschritt, angewendet, um Mittelwerte der Kettenlängen des entstehenden Polymeren zu berechnen. Das Gewichtsmittel geht unter gewissen Bedingungen gegen Unendlich; die Reaktion geht bei bimolekularem Abbruch zur Vollendung, aber nicht bei monomolekularem Abbruch.

1. Einleitung

Um die Kinetik einer Polymerisationsreaktion, wie übrigens die jeder anderen chemischen Reaktion, klarzulegen, werden die Vorhersagen aus verschiedenen möglichen Mechanismen mit experimentellen Werten verglichen. Eine der Größen, die zu diesem Zweck verwendet werden, ist die Molgewichtsverteilung oder Kettenlängenverteilung des bei der Reaktion entstehenden Polymeren. Meistens ist die vollständige Kettenlängenverteilung experimentell schwer zu erhalten; es werden in solchen Fällen das Zahlenmittel r_n und das Gewichtsmittel r_w der Kettenlänge verwendet, um Aufschluß über die Kettenlängenverteilung zu geben. Das Verhältnis r_w zu r_n ist ein Maß für die Dispersion der Kettenlängen um den Mittelwert, charakterisiert mit anderen Worten die Breite der Kettenlängenverteilung: für ein monodisperses Polymeres ist es gleich 1, für das Polymere, das bei einer Polymerisation mit konstanter Anzahl wachsender Ketten entsteht, ist es etwa $1 + 1/r_n$, radikalische Polymerisation im stationären Zustande gibt bekanntlich ein Polymeres mit $r_w/r_n = 2$.

* Seinem alten Lehrer, Herrn Prof. Dr. F. Halla, zum 80. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

Der Verfasser hat ein mathematisches Verfahren ausgearbeitet¹⁻³, das die Momente der Verteilung und erzeugende Funktionen zu Hilfe nimmt, um Kettenlängenverteilungen in den Fällen zu erhalten, in denen eine direkte Auswertung entweder unmöglich oder zu schwierig ist. Momente von Verteilungen sind auch von *J. P. Howe* zur Lösung kinetischer Probleme verwendet worden⁴. Im folgenden soll gezeigt werden, wie dieses Verfahren auf Polymerisationsreaktionen angewendet werden kann, die durch einmalige Zugabe eines Initiators in der Form von Radikalen der Kettenlänge 1 und der Konzentration X_1^0 angeregt werden, und in denen neben dem Wachstumsschritt auch Kettenabbruch in Betracht gezogen werden muß. Bei solchen Reaktionen ist die Gesamtzahl der in jedem Augenblick vorhandenen Polymermoleküle konstant und gleich der anfänglich zugesetzten Initiatorkonzentration, und das Zahlenmittel der Kettenlängen ist gleich dem Verhältnis des verbrauchten Monomeren zum zugesetzten Initiator plus eins. Eine kürzlich erschienene Arbeit von *B. Hargitay* et al.⁵, in der solche Reaktionen besprochen werden, gab den Anlaß zu dieser Untersuchung.

Wir bezeichnen, wie früher, mit M das Monomere, mit X_r und P_r ein wachstumsfähiges bzw. nicht wachstumsfähiges Polymeres der Kettenlänge r (der Einfachheit halber „Radikal“ bzw. Polymeres genannt) und verwenden die gleichen Buchstaben, um Konzentrationen zu bezeichnen.

Ein hochgestelltes 0 und ∞ kennzeichnen Werte zur Zeit Null und Unendlich. Die n -ten Momente der Verteilungen seien mit Y_n bzw. Q_n bezeichnet und sind definiert durch

$$Y_n = \sum r^n X_r, \quad Q_n = \sum r^n P_r,$$

wobei alle Summen von eins bis unendlich gehen. Die erzeugenden Funktionen der beiden Verteilungen werden mit Z bzw. L bezeichnet und sind definiert durch

$$Z = \sum X_r z^r, \quad L = \sum P_r z^r.$$

Sie sind Funktionen einer Hilfsvariablen z derart, daß X_r bzw. P_r die Koeffizienten von z^r sind. Die Momente der Verteilungen können leicht erhalten werden, indem in der erzeugenden Funktion bzw. ihren Ableitungen $z = 1$ gesetzt wird; insbesondere ist

$$Y_0 = Z(z = 1), \quad Y_1 = z \frac{\partial Z}{\partial z}(z = 1), \quad Y_2 = z \frac{\partial}{\partial z} \left(z \frac{\partial Z}{\partial z} \right) (z = 1). \quad (1)$$

¹ *C. H. Bamford* und *H. Tompa*, *J. Polymer Sci.* **10**, 345 (1952).

² *C. H. Bamford* und *H. Tompa*, *Trans. Faraday Soc.* **50**, 1097 (1954).

³ *H. Tompa*, *Abstracts Internat. Symp. Macromol. Chem.*, Moskau 1960, Bd. 2, S. 80.

⁴ *J. P. Howe*, *J. Chem. Physics* **23**, 899 (1955).

⁵ *B. Hargitay*, *A. J. Hubert* und *R. Buijle*, *Makromol. Chem.* **56**, 104 (1962).

Das Zahlenmittel r_n und das Gewichtsmittel r_w der Kettenlängen des Radikals ergeben sich aus den Momenten durch

$$r_n = \frac{Y_1}{Y_0}, \quad r_w = \frac{Y_2}{Y_1}.$$

In ähnlicher Weise findet man die Momente und die mittleren Kettenlängen des Polymeren.

Bei früherer Gelegenheit¹⁻³ wurde darauf hingewiesen, daß es Fälle gibt, bei denen es zwar unmöglich ist, aus den kinetischen Gleichungen des Reaktionssystems X_r oder P_r zu berechnen, wo es aber doch möglich ist, eine Gleichung für die erzeugende Funktion abzuleiten. Hierin liegt der Wert dieses Verfahrens: aus der erzeugenden Funktion können die Momente der Verteilung erhalten werden, und es wurde gezeigt, wie aus den Momenten der Verteilung die Koeffizienten einer Entwicklung der Kettenlängenverteilung nach *Laguerre*-Polynomen erhalten werden können.

Es werden in dieser Arbeit nur die Momente der Ordnung 0, 1 und 2 ausgewertet, um r_w und r_n zu erhalten; wenn erwünscht, können weitere Momente der Verteilung leicht erhalten werden. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, wie das Verfahren auf eine Polymerisation ohne Kettenabbruchschritt angewendet werden kann, um die in diesem Fall wohlbekannten Ergebnisse mit Hilfe der erzeugenden Funktionen zu erhalten; in den folgenden Abschnitten werden dann Polymerisationsreaktionen mit monomolekularem und bimolekularem Kettenabbruchschritt betrachtet.

2. Polymerisation ohne Kettenabbruch

Wir betrachten eine Polymerisation, in der das Polymere durch Addition von Monomeren entsprechend der Gleichung



wächst, wobei k_p die Wachstumskonstante der Reaktion ist; das Polymere sei hier absichtlich mit X statt mit P bezeichnet, da es ein reaktionsfähiges Molekül ist.

Die kinetischen Gleichungen sind

$$\frac{dX_r}{dt} = k_p M X_{r-1} - k_p M X_r, \quad (2)$$

wobei für $r = 1$ das erste Glied auf der rechten Seite fehlt. Wir nehmen an, daß die Reaktion durch Addition oder Erzeugung von Monoradikalen der Kettenlänge 1 zur Zeit gleich Null initiiert wird, und suchen Lösungen des Gleichungssystems mit den Anfangsbedingungen $X_r^0 = 0$ für $r \neq 1$ und für einen gegebenen Anfangswert von X_1^0 . Wenn wir jede Gleichung (2) mit z^r multiplizieren und dann die Gleichungen über alle r summieren, erhalten wir

$$\frac{dZ}{dt} = k_2 z M Z - k_2 M Z. \quad (3)$$

Die Abnahme der Monomerkonzentration ist durch

$$-\frac{dM}{dt} = k_p M \Sigma X_r = k_p M Y_0 \quad (4)$$

gegeben; der Wert von Y_0 kann erhalten werden, indem in Gl. (3) $z = 1$ gesetzt wird:

$$\frac{dY_0}{dt} = 0, Y_0 = \text{const.} = X_1^0.$$

Wenn die Änderung der Monomerkonzentration während der Reaktion vernachlässigt werden kann, ergibt Gl. (4) für die Abnahme der Monomerkonzentration

$$\Delta M = k_p M X_1^0 t,$$

andernfalls ist

$$M = M^0 \exp(-k_p X_1^0 t)$$

und

$$\Delta M = M^0 [1 - \exp(-k_p X_1^0 t)],$$

wobei M^0 der Wert der Monomerkonzentration zur Zeit Null ist.

Das Verhältnis des verbrauchten Monomeren, oder des gebildeten Polymeren, zur Initiatorkonzentration sei mit q bezeichnet. Dann ist im ersten Fall

$$q = k_p M t$$

und im zweiten

$$q = \frac{M^0}{X_1^0} [1 - \exp(-k_p X_1^0 t)].$$

Die Lösung von Gl. (3) mit der Anfangsbedingung $Z^0 = z X_1^0$ ist im ersten Fall

$$Z = z X_1^0 \exp[-k_p (1 - z) M t]$$

und im zweiten Fall nach Substitution des Wertes für M

$$Z = z X_1^0 \exp\left\{- (1 - z) \frac{M^0}{X_1^0} [1 - \exp(-k_p X_1^0 t)]\right\}.$$

In beiden Fällen ist

$$Z = z X_1^0 \exp[-(1 - z) q] \quad (5)$$

und könnte sofort in dieser Form erhalten werden, wenn es nicht als Funktion von t , sondern als solche von M betrachtet worden wäre: durch Division von Gl. (3) durch Gl. (4) ergibt sich die Beziehung

$$\frac{dZ}{dM} = (1 - z) \frac{Z}{X_1^0},$$

deren Lösung mit Gl. (5) identisch ist.

Es ist leicht zu zeigen, daß die Radikale hier — wie übrigens in allen im Folgenden behandelten Fällen — einer *Poisson*-Verteilung gehorchen; in der Tat ergibt sich X_r , der Koeffizient von z^r bei der Entwicklung von Z in eine Potenzreihe nach z , als

$$X_r = X_1^0 \frac{q^{r-1}}{(r-1)!} \exp(-q).$$

Die Momente Y_1 und Y_2 ergeben sich entsprechend Gl. (1) zu

$$Y_1 = X_1^0 (1 + q), \quad Y_2 = X_1^0 (1 + 3q + q^2).$$

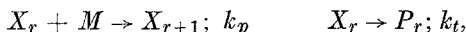
Dies gibt

$$r_n = 1 + q, \quad r_w = 1 + q + \frac{q}{1+q}, \quad \frac{r_w}{r_n} = 1 + \frac{q}{(1+q)^2}.$$

Werte von r_n und r_w sind in Abb. 1 und 2 gegen $\Delta M/M^0$ für vier Werte des Parameters M^0/X_1^0 aufgetragen; sie sind gestrichelt bzw. mit 0 bezeichnet. Diese Resultate sind wohlbekannt und wurden hier nur zur Illustration des Verfahrens angeführt.

3. Polymerisation mit monomolekularem Abbruch

Wenn die Wachstumfähigkeit des Polymeren, das wir mit X_r bezeichnet haben, durch eine monomolekulare Abbruchreaktion beendet werden kann, ist der kinetische Mechanismus



wobei k_t die Geschwindigkeitskonstante der Abbruchreaktion ist. Die kinetischen Gleichungen sind

$$\frac{dX_r}{dt} = k_p M X_{r-1} - k_p M X_r - k_t X_r, \quad (6)$$

$$\frac{dP_r}{dt} = k_t X_r, \quad (7)$$

$$- \frac{dM}{dt} = k_p M Y_0, \quad (8)$$

wobei in Gl. (6) das erste Glied rechts für $r = 1$ fehlt. Wenn wir jede Gl. (6) mit z^r multiplizieren und über alle r summieren, erhalten wir

$$\frac{dZ}{dt} = -k_p (1-z) MZ - k_t Z \quad (9)$$

und in ähnlicher Weise

$$\frac{dL}{dt} = k_t Z \quad (10)$$

Wird in Gleichung (9) $z = 1$ gesetzt und die resultierende Gleichung für Y_0 gelöst, so ergibt sich

$$Y_0 = X_1^0 \exp(-k_t t) \quad (11)$$

Die weitere Entwicklung ist nun verschieden, je nachdem die Monomerkonzentration als konstant angesehen werden kann oder nicht.

a) *Monomerkonzentration konstant*

Aus Gl. (8) erhält man leicht

$$q = \frac{k_p}{k_t} M [1 - \exp(-k_t t)]$$

und die Lösung der Gl. (9) ist

$$Z = z X_1^0 \exp\{-[k_p(1-z)M + k_t]t\}. \quad (12)$$

Da die Gesamtmenge des Polymeren von der Kettenlänge r aus der Summe des reaktionsfähigen und nicht-reaktionsfähigen Anteils besteht, d. h. durch $P_r + X_r$ gegeben ist, brauchen wir $L + Z$, um die Kettenlängeverteilung zu bestimmen. Wir bekommen

$$\frac{d(L+Z)}{dt} = -k_p(1-z)M.$$

Diese Gleichung könnte nach $L + Z$ aufgelöst werden und man könnte $Q_n + Y_n$ erhalten, indem, nach n -facher Ableitung nach z , $z = 1$ gesetzt wird. Es ist jedoch einfacher, die Gleichung n -mal nach z abzuleiten und $z = 1$ zu setzen und die so erhaltenen Gleichungen nach $Q_n + Y_n$ aufzulösen. Es ergibt sich so für $n = 0, 1$ und 2

$$Q_0 + Y_0 = X_1^0, \quad Q_1 + Y_1 = X_1^0(1 + q)$$

$$Q_2 + Y_2 = X_1^0 \left\{ 1 + 3q + 2q^2 \frac{1 - (1 + k_t t) \exp(-k_t t)}{[1 - \exp(-k_t t)]^2} \right\},$$

wobei X_1 , das zur Lösung der letzten Gleichung benötigt wird, aus Gl. (12) erhalten wurde.

Daraus folgt, daß

$$r_n = 1 + q,$$

$$r_w = 1 + q + \frac{q}{1 + q} \left\{ 1 + q \frac{1 - 2k_t t \exp(-k_t t) - \exp(-2k_t t)}{[1 - \exp(-2k_t t)]^2} \right\}$$

ist. Ein Vergleich mit dem Falle $k_t = 0$ zeigt, daß der Unterschied im letzten Gliede von r_w liegt; für $k_t = 0$ oder $t = 0$, d. h. zu Beginn der Reaktion reduziert sich r_w auf den im Abschnitt 2 gegebenen Wert.

b) *Monomerkonzentration nicht konstant*

Die Gleichungen werden viel komplizierter, wenn die Änderung der Monomerkonzentration in Betracht gezogen wird. Gl. (11) für Y_0 gilt noch immer, aber Integration der Gl. (8) gibt jetzt

$$M = M^0 \exp \left\{ -\frac{k_p}{k_t} X_1^0 [1 - \exp(-k_t t)] \right\} \equiv M^0 \exp(-u) \quad (13)$$

und

$$q = \frac{M^0}{X_1^0} [1 - \exp(-u)].$$

Es ist beachtenswert, daß für $t \rightarrow \infty$, d. h. am Ende der Reaktion, ΔM nicht gegen M^0 strebt, d. h. daß nicht alles Monomere durch die Reaktion verbraucht wird; es ist

$$\Delta M^\infty = M^0 \exp(-u^\infty) = M^0 \left[1 - \exp \left(-\frac{k_p}{k_t} X_1^0 \right) \right].$$

Durch Einsetzen von M aus Gl. (13) in Gl. (9) wird eine Gleichung für Z erhalten, die im Prinzip lösbar ist, jedoch kann die Lösung nicht durch die Elementarfunktionen, sondern nur durch das Exponentialintegral⁶ ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} Z &= z X_1^0 \left(1 - \frac{u}{u^\infty} \right) \exp \left\{ -\frac{k_p}{k_t} (1-z) M^0 \int_0^u \frac{\exp(-s)}{u^\infty - s} ds \right\} \\ &= z X_1^0 \left(1 - \frac{u}{u^\infty} \right) \exp \left\{ -\frac{k_p}{k_t} (1-Z) M^0 \exp(-u^\infty) [\bar{E}_i(u^\infty) - \right. \\ &\quad \left. - \bar{E}_i(u^\infty - u)] \right\}. \end{aligned}$$

Mit diesem Wert von Z können Ausdrücke für $Q_0 + Y_0$, $Q_1 + Y_1$ und $Q_2 + Y_2$ erhalten werden:

$$Q_0 + Y_0 = X_1^0, \quad Q_1 + Y_1 = X_1^0 (1 + q),$$

$$Q_2 + Y_2 = X_1^0 (1 + 3q) + 2 \frac{k_p}{k_t} (M^0)^2 \int_0^u \frac{\exp(-2s) - \exp(-u-s)}{u^\infty - s} ds.$$

Aus diesen Ausdrücken können r_n und r_w leicht berechnet werden. In Abb. 1 sind r_n und r_w für drei Werte des Parameters M^0/X_1^0 und für eine Reihe von Werten von $k_t/(k_p X_1^0)$ gegen $\Delta M/M^0$ aufgetragen; jede Gruppe von Kurven ist durch M^0/X_1^0 gekennzeichnet und besteht aus der Kurve

⁶ E. Jahnke und F. Emde, Funktionentafeln mit Formeln und Kurven, Dover Publications, New York, 1945, S. 3.

für r_n und den Kurven für r_w für $k_t = 0$ und eine Reihe von endlichen Werten. Die Kurven folgen anfangs eng der Kurve für $k_t = 0$ und steigen in der Nähe von $\Delta M^\infty / M^0$ rasch gegen Unendlich an. Die Werte von r_w/r_n sind meist nahe an 1, so daß das Polymere ziemlich homogen ist, außer in der letzten Phase der Reaktion.

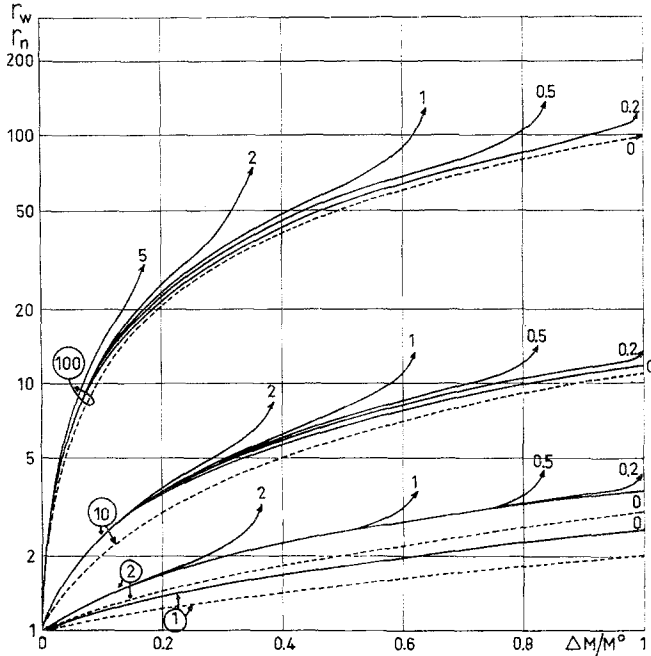
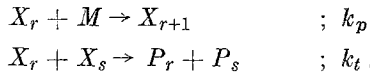


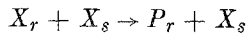
Abb. 1. Zahlenmittel r_n und Gewichtsmittel r_w der Kettenlänge des Polymeren bei monomolekularem Abbruch, aufgetragen gegen den Bruchteil des verbrauchten Monomeren. Werte des Parameters M^0/X_1^0 eingekreist; --- r_n , — r_w , gekennzeichnet durch den Wert von $k_t/(k_p X_1^2)$

4. Polymerisationsreaktion mit bimolekularem Abbruch

Der kinetische Mechanismus ist jetzt



Dieses Schema ist auch gültig, wenn durch die Abbruchreaktion nur eines der Radikale reaktionsunfähig wird⁵, d. h. wenn die Abbruchreaktion



geschrieben werden sollte. Die kinetischen Gleichungen sind in den beiden Fällen identisch, außer daß k_t durch $k_t/2$ ersetzt werden muß. Die kinetischen Gleichungen sind

$$\frac{dX_r}{dt} = k_p M X_{r-1} - k_p M X_r - k_t Y_0 X_r \quad (14)$$

$$\frac{dP_r}{dt} = k_t Y_0 X_r \quad (15)$$

$$-\frac{dM}{dt} = k_p M Y_0, \quad (16)$$

wo wieder in Gl. (14) das erste Glied rechts für $r = 1$ fehlt. Wie vorher erhält man

$$\frac{dZ}{dt} = -k_p (1 - z) M Z - k_t Y_0 Z, \quad \frac{dL}{dt} = k_t Y_0 Z$$

und, mit $z = 1$,

$$Y_0 = \frac{X_1^0}{1 + k_t X_1^0 t}. \quad (17)$$

Gleichungen für M und Z als Funktionen der Zeit können jetzt leicht erhalten werden.

a) *Monomerkonzentration konstant*

Es ergibt sich für ΔM

$$q = \frac{k_p M}{k_t X_1^0} \ln (1 + k_t X_1^0 t)$$

und für Z

$$Z = \frac{z X_1^0}{1 + k_t X_1^0 t} \exp [-k_p (1 - z) M t].$$

Die Momente der Verteilung von $P_r + X_r$ werden wie vorher erhalten:

$$Q_0 + Y_0 = X_1^0, \quad Q_1 + Y_1 = X_1^0 (1 + q)$$

$$Q_2 + Y_2 = X_1^0 \left\{ 1 + 3q + 2 \left(\frac{k_p M}{k_t X_1^0} \right)^2 [k_t X_1^0 t - \ln (1 + k_t X_1^0 t)] \right\};$$

r_n und r_w resultieren aus diesen Gleichungen wie vorher.

b) *Monomerkonzentration nicht konstant*

Lösung von Gl. (16) unter Zuhilfenahme von Gl. (17) gibt

$$m = \frac{M}{M^0} = (1 + k_t X_1^0 t)^{-k_p/k_t}, \quad q = \frac{M^0}{X_1^0} (1 - m).$$

Ferner ist

$$Z = \frac{z X_1^0}{1 + k_t X_1^0 t} \exp \left\{ - \frac{k_p}{k_p - k_t} (1 - z) \frac{M^0}{X_1^0} [1 - m^{(k_p - k_t)/k_p}] \right\}$$

und

$$Q_0 + Y_0 = X_1^0, \quad Q_1 + Y_1 = X_1^0 (1 + q)$$

$$Q_2 + Y_2 = X_1^0 \left\{ 1 + 3q + 2q^2 \frac{k_p}{(2k_p - k_t)(1 - m)} \left[1 - \frac{k_p}{k_p - k_t} \frac{m}{1 - m} (1 - m^{(k_p - k_t)/k_p}) \right] \right\}.$$

Für $k_t/k_p = 1$ oder $= 2$ ergibt sich $Q_2 + Y_2$ in unbestimmten Formen, deren wahre Werte durch Grenzübergänge leicht zu erhalten sind. Für

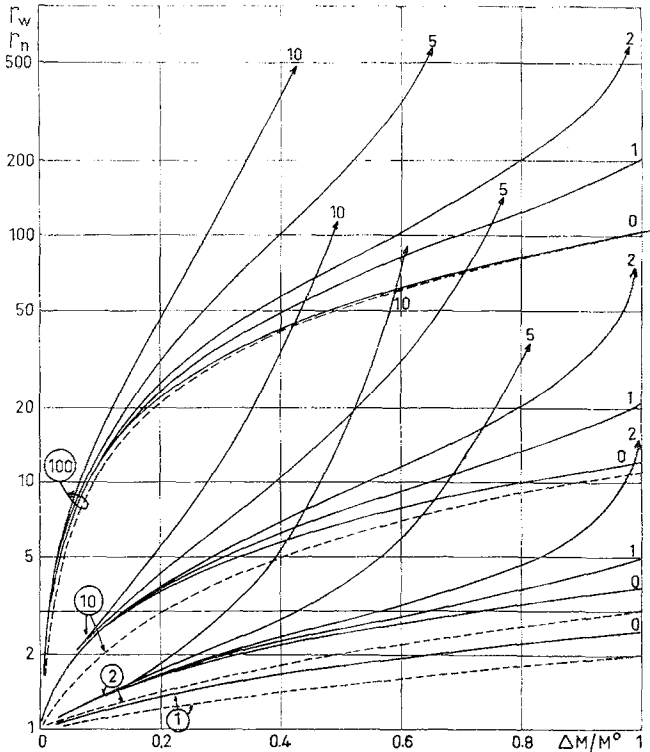


Abb. 2. Zahlenmittel r_n und Gewichtsmittel r_w der Kettenlänge des Polymeren bei bimolekularem Abbruch, aufgetragen gegen den Bruchteil des verbrauchten Monomeren. Werte des Parameters M^0/X_1^0 eingekreist; ---- r_n , — r_w , gekennzeichnet durch den Wert von k_t/k_p

t gleich Unendlich wird $m = 0$, d. h. die Reaktion geht zur Vollendung. Es ist auch aus der Formel für $Q_2 + Y_2$ leicht zu ersehen, daß r_w für $m = 0$

einem endlichen Grenzwert zustrebt, wenn k_t/k_p kleiner ist als 2, aber ins Unendliche wächst, wenn k_t/k_p gleich oder größer als 2 ist.

Werte von r_n und r_w können jetzt gleich erhalten werden. In Abb. 2 sind sie für dieselben Werte von M^0/X_1^0 wie für monomolekularen Abbuch und für eine Reihe von Werten von k_t/k_p gegen $\Delta M/M^0$ aufgetragen.

Ich bin Herrn Dr. *B. Hargitay* für die Anregung zu dieser Arbeit und für wertvolle Diskussionen zu Dank verbunden. Die numerischen Rechnungen wurden vom Personal unseres IBM 1620 Elektronenrechners unter Anleitung von Herrn *A. Vosse* ausgeführt und es sei ihnen hier mein Dank ausgesprochen.