

Herstellung und Verwendung von Polymerperoxide als Initiatoren der
radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylatsystem

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

Vorgelegt von
Said Abbadi
aus Marokko

1. Gutachter: Prof. Dr. H.-U. Moritz

2. Gutachter: Prof. Dr. W. Kaminsky

Für meine Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Juli 1999 bis Januar 2003 im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. H.-U. Moritz am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. U. Moritz danke ich für die interessante Themenstellung, die Unterstützung bei der Erstellung der vorliegenden Arbeit, seine wissenschaftliche Förderung, sowie die Freiheit bei der Bearbeitung des Themas. Ein Projekt, wie diese Dissertation, kann nur auf der Basis eines gut funktionierenden Teams zu einem guten Ende geführt werden. Ganz besonders möchte ich in diesem Zusammenhang Herrn Dr. Werner Pauer für die uneingeschränkte Unterstützung und die geleisteten Hilfen in dieser Zeit danken. Ferner möchte ich auch den anderen Mitgliedern des Arbeitskreises für die gute Arbeitsatmosphäre und die zahlreichen Diskussionen danken. Mein Dank richtet sich insbesondere an Herrn Dipl.-Chem. Björn Henninger, Dipl.-Chem. Mohamed Bachar Joneh, Dipl.-Chem Rudolf Winschel, Dipl.-Chem Marco Krüger, Dipl.-Chem Jörg Horn, Dipl.-Chem Hartmut Kagerer, Frau Dipl.-Chem Maike Möller, Frau Gundula Hartweg, Ihnen danke ich für die stets aufmunternden Worte und die moralische Unterstützung.

Herrn Prof. Dr. W. Kaminsky danke ich für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens.

Meiner Mutter Zohra Abbadi und meinem Vater Ahmed Abbadi möchte ich meine Dankbarkeit aussprechen, weiterhin danke ich meiner Frau Rita Ganschow für ihre wohlwollende Unterstützung, dass sie mir in ihrer Liebe dieses Studium finanziell überhaupt ermöglicht hat.

 INHALTSVERZEICHNIS

1	Zusammenfassung	8
2	Summary	11
3	Einleitung und Problemstellung	15
4	Polymerperoxid Stand der Wissenschaft	17
5	Thermische Initiierung	26
6	Auswahl von radikalischen Initiatoren	29
6.1	Radikalbildung durch homolytische Spaltungsreaktionen	29
6.2	Radikalbildung durch Elektronenübertragung	33
7	Initiator Zerfall	34
8	Mechanismus und Kinetik der radikalischen Polymerisation	39
8.1	Stationaritätsprinzip	45
8.2	Ideal Polymerisation	46
8.3	Nicht ideal Polymerisation	48
8.3.1	Übertragungsreaktionen und mittlerer Polymergrad	49
8.3.2	Einfluß der Temperatur auf die Polymerisationsgeschwindigkeit und den Polymerisationsgrad	51
9	Organische Peroxide	52
9.1	Bifunktionelle Initiatoren	52
9.2	Symmetrisch bifunktioneller Initiator	53
9.2.1	Symmetrisch bifunktioneller Initiator mit einer Zerfallsgeschwindigkeitskonstante	53
9.2.2	Symmetrisch bifunktioneller Initiator mit zwei verschiedenen Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten	54
9.2.3	Elementarreaktionen eines symmetrischen Initiators	55
9.3	Unsymmetrisch bifunktioneller Initiator	57
9.3.1	Kinetisches Modell für bifunktionelle Initiatoren	58
9.3.2	Elementarreaktionen eines unsymmetrischen Initiators mit zwei verschiedenen Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten.	58
9.3.3	Modell von Y. Chiu, G. M. Carrat und D. S. Sonng.	59

9.3.4	Modellrechnungen von P. Wittmer	60
9.3.5	Untersuchungen von M. A. Vallalobos, A. E. Hamielec und P. E. Wood	62
9.3.6	Untersuchungen von G. D. Lei, W. J. Yoon und K. Y. Choi	64
9.4	Polymerperoxide	66
9.4.1	Polymere Peroxide aus Vinyl Monomeren	68
9.4.2	Synthese von Vinylperoxide	73
9.4.3	Verwendung von Polymerperoxid als Initiator	74
10	<i>Experimenteller Teil</i>	76
10.1	Oligomere Peroxid	76
10.2	Synthese von Polystyrolperoxid	80
10.2.1	Identifizierung des Polymerperoxids	81
10.2.2	Bestimmung des aktiven Sauerstoff Gehaltes und der Verteilung von peroxidischen Einheiten in Polystyrolperoxid PSP	88
10.2.2.1	Mechanismus der katalytischen Hydrierung von Polystyrolperoxid	89
10.2.2.2	Identifikation und Charakterisierung des Hydrierungsprodukts	90
10.2.3	GC-Untersuchungen	93
10.2.3.1	Derivatisierung der Phenylethylenglycol	93
11	<i>Thermische Polymerisation</i>	97
11.1	Thermische Styrolpolymerisation bei 80°C	98
11.2	Thermische Polymerisation von Methylmethacrylat bei 75°C	99
11.3	Thermische Initiierung von Methylmethacrylat durch Styrol bei 75°C	99
12	<i>Polymerisation von Styrol mit Polystyrolperoxid als Initiator</i>	100
12.1	Polymerisation von Styrol mit Polystyrolperoxid als Initiator bei 60°C	101
12.2	Polymerisation von Styrol mit Polystyrolperoxid als Initiator bei 80°C	102
12.3	Polymerisation von Styrol mit Polystyrolperoxid als Initiator bei 90°C	104
12.4	Katalytische Hydrierung des aktiven Polystyrols	110
12.5	Polymerisation von Methylmethacrylat mit Polystyrolperoxid als Initiator	114
12.6	Verwendung der aktiven Polymer Polystyrolperoxid PSP-PS-PSP als Initiator	115
13	<i>Kalorimetrie.</i>	117

14 Die quantitative Umsatzbestimmung der Polymerisation von Methylmethacrylat mittels GC und FTIR	119
15 Die quantitative Umsatzbestimmung der Methylmethacrylat Polymerisation mittels GC-Mesungen und FTIR	120
16 Einfluss der Initiatoranfängerkonzentration auf den Reaktionsverlauf und der mittleren Molmassen	122
16.1 Polymerisation mit [PSP] =0,016 mol/l	124
16.2 Polymerisation mit [PSP] =0,033 mol/l	125
16.3 Polymerisation mit [PSP] =0,07 mol/l	127
16.3.1 Molmassenverteilung mit [PSP]=0,016 mol/l	129
16.3.2 Molmassenverteilung mit [PSP]=0,033 mol/l	130
16.3.3 Molmassenverteilung mit [PSP]=0,07 mol/l	132
17 Poly-α-methylstyrolperoxid	133
17.1 Synthese des Poly-α-methylstyrolperoxid PASP	133
17.1.1 Identifikation von Poly- α -methylstyrolperoxid PASP	134
17.2 Verwendung von Poly-α-methylstyrolperoxid als Initiator	139
17.2.1 Polymerisation mit [PASP]= 0,033 mol/l	140
17.2.2 Polymerisation mit [PASP]= 0,07 mol/l	141
17.2.3 Molmassenverteilung mit [PASP]= 0,033 mol/l	144
17.2.4 Molmassenverteilung mit [PASP]= 0,07 mol/l	145
18 Die Kinetik der Sauerstoffaufnahme	148
19 Bestimmung der Übertragungskonstanten	149
20 Anhang	159
20.1 Spektren	159
20.2 Chemikalienliste	164
21 Veröffentlichungen	166
22 Versicherung	167
23 Literatur	168

1 Zusammenfassung

Bei Verwendung monofunktionaler Initiatoren, wie z.B. Benzoylperoxid, als Initiatoren der freien radikalischen Polymerisationen führt eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Erhöhung der Initiatorkonzentration meist zu geringeren molekularen Massen der gebildeten Polymeren. Um dieses Problem zu umgehen, wurde der Gebrauch von multifunktionalen Initiatoren vorgeschlagen.

Ziel dieser Arbeit war es, Polymerperoxide zu synthetisieren, die eine Vielzahl von Sauerstoff-Sauerstoff-Bindungen in der Hauptkette enthalten. Diese Polymerperoxide sollten schließlich als Initiatoren der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat eingesetzt, wobei der Einfluss der Erhöhung der Initiatoranfangskonzentration auf den Umsatz, die Polymerisationsgeschwindigkeit und die Entwicklung der mittleren Molmassen untersucht wurden.

Als Polymerperoxide wurden Polystyrolperoxid und Poly- α -methylstyrolperoxid ausgewählt, die durch oxidative Polymerisation von Vinylmonomeren mit molekularem Sauerstoff zu linearem Polymerperoxid zugänglich sind. In allen Fällen wurde dabei die Bildung der ideal alternierenden Kettenstruktur des Copolymers bevorzugt gebildet.

Polystyrolperoxid wurde durch radikalische Copolymerisation von Styrol und molekularem Sauerstoff bei einem partialen Sauerstoffdruck von 1 bar unter Verwendung von AIBN als Starter bei 50°C hergestellt. Die mittels $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ gemessenen chemischen Verschiebungen deuten auf das Vorhandensein von ausschließlich alternierenden Styrol-Peroxid-Einheiten hin.

Dass im Polystyrolperoxid eine regelmäßige alternierende Kettenstruktur aus Styrol und Sauerstoff besteht, dessen Zusammensetzung nahezu 1 zu 1 ist, konnte durch die Hydrierung von Polystyrolperoxid *PSP* mit Lithiumaluminiumhydrid und anschließend gaschromatographische Bestimmung des Gehalts an 1-Phenylethandiol gezeigt werden. Die Ergebnisse der Bestimmung des Sauerstoffanteils mittels der Elementaranalyse und der durch die iodometrische Titration bestimmte Aktivsauerstoff deuten ebenfalls auf eine alternierende Kettenstruktur hin.

Untersuchungen zur Initiierungswirkung des Polystyrolperoxids zeigten, dass Polystyrolperoxid die Polymerisation von Styrol bei 80 und 90°C initiiert. Es kommt erwartungsgemäß zur homolytischen Spaltung der O-O-Bindungen des Polystyrolperoxids, die die Polymerisation von Styrol auslösen. Es wird ein aktives Polystyrol mit hohem Molekulargewicht und breiter Molmassenverteilung erhalten. Die Auswertung des $^1\text{H-NMR}$ Spektrums zeigt, dass O-O-Bindungen in der Polystyrolhauptkette vorliegen. Das aktive Polystyrol *PSP-PS-PSP* ist um ca. 4 Mol % mit Peroxidgruppen angereichert.

Der Vergleich der vor und nach der Hydrierung mit Lithiumaluminiumhydrid gemessenen mittleren Molmassen und Molmassenverteilungen ergab keine signifikanten Unterschiede und demzufolge werden die Peroxidgruppen in dem aktiven Polystyrol als Endgruppen angesehen.

hen.

Da das aktive Polystyrol Peroxidendgruppen enthält, wurde es als Makroinitiator der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat eingesetzt. Somit lässt sich ein Copolymer von Typ PS-b-PMMA erhalten.

Das zweite Ziel dieser Arbeit stellt die Untersuchung des Einflusses der Initiatoranfangskonzentration auf den Umsatz und den Verlauf der mittleren Molmassen dar. Dazu wurde die radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat mit variierenden Konzentrationen an Polystyrolperoxid als Initiator untersucht.

Die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen zum Einfluss der Initiatoranfangskonzentration von Polystyrolperoxid auf den Umsatz und den Verlauf der mittleren Molmassen der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat bestätigen, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit von Methylmethacrylat, wie zu erwarten ist, von der Initiatoranfangskonzentration abhängig ist. Es besteht ein proportionaler linearer Zusammenhang des Umsatzes mit der Polymerisationszeit. Zu Beginn der Polymerisation wurden höhere Zahlenmittel und Massenmittel erzielt, sie liegen nahe zusammen. Im Verlauf der Polymerisationszeit setzt sich die Zunahme der Zahlenmittel und Massenmittel mit dem Umsatzanstieg fort. Eine Erhöhung der Initiatoranfangskonzentration bewirkt ein schnelles Erreichen hoher Umsätze und somit verkürzen sich die Polymerisationszeiten. Dabei werden annähernd konstante mittleren Molmassen über den ganzen Umsatzbereich erhalten.

Beim Vergleich der mit Polystyrolperoxid als Initiator gewonnenen Ergebnisse zur radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat, mit denen, die mit Benzoylperoxid als Initiator erhalten wurden, zeigt sich, dass bei Verwendung von Polystyrolperoxid als Initiator hohe mittlere Molmassen erreicht werden.

Um den Einfluss der chemische Konstitution des Polymerperoxid auf die Initiierungswirkung zu bestimmen, wurde die Polymerisation von Methylmethacrylat mit dem Initiator Poly- α -methylstyrolperoxid durchgeführt. Dazu wurde der Einfluss der Initiatoranfangskonzentrationen von Poly- α -methylstyrolperoxid und Polystyrolperoxid auf den Verlauf des Umsatzes und die mittleren Molmassen der erhaltenen Polymeren verglichen.

Unter gleichen Reaktionsbedingungen von Temperatur und Initiatoranfangskonzentration zeigt sich, dass die Verwendung von Poly- α -methylstyrolperoxid als Initiator anstelle von Polystyrolperoxid zur höheren Umsätzen führt; somit ist Poly- α -methylstyrolperoxid der effizienterer Initiator. Im Gegenzug werden die erhaltenen mittleren Molmassen geringfügig verringert.

Die β -Substitution trägt zur Instabilität des Poly- α -methylstyrolperoxids bei. Somit steigt die Radikalkonzentration, was zum Umsatzanstieg führt. Die Verringerung der mittleren Molmassen bei einem Umsatzanstieg mit dem Initiator Poly- α -methylstyrolperoxid anstelle von Po-

Polystyrolperoxid lässt sich auf einen schnelleren Zerfall der Peroxidgruppen in den wachsenden Ketten mit noch intakten Peroxidgruppen zurückführen.

Anschließend wurde die Kettenlänge und die Effektivität der Kettenübertragung unter Verwendung von Poly- α -methylstyrolperoxid als Initiator der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat durch Erstellen der Mayo-Auftragung ermittelt.

Die Übertragungskonstante zum Monomer ist zu $C_M = 12,6 \cdot 10^{-5}$ bestimmt worden.

Die effektive Zerfallskonstante $f \cdot k_d$ des Polystyrolperoxids ist zu $6,2 \cdot 10^{-7} \cdot \text{s}^{-1}$ bestimmt. Sie liegt in der gleichen Größenordnung wie die des aliphatischen Initiators Luperox-2,5-2,5¹.

¹ 2,5-Dimethyl-2,5-dihydroperoxyhexane

2 Summary

There is a need in the Polymer industry for efficient free-radical initiators for polymerizing ethylenically unsaturated monomers, such as styrene and methyl methacrylate, at faster production rates while retaining polymer molecular weight and polymer physical properties. The use of more active free radical initiators and increase of polymerization temperatures to enhance production rates of polymers (e.g. polystyrene) result in the desired enhancement of production rates but also undesirably result in reduced polymer molecular weights and tensile properties. There are also a need to increase the molecular weight of commercial polymers in order to enhance polymer physical properties. Reduction of polymerization temperatures, reduction of initiator use levels and use of less active initiator use levels and use of less active initiators generally achieve the goal of increasing polymer molecular weight.

The radical polymerization of vinyl monomers with initiator mixtures of different decomposition rates is common industrial practices. The use of bifunctional initiators has been suggested in recent publications as a means of producing high molecular weight polystyrene (PS), at high polymerization rates. The bifunctional initiators with appreciable thermal decomposition have attracted an increased interest both theoretically and experimentally. The theoretical analysis accomplished by Ivanechev has demonstrated that polyfunctional initiators can affect the molecular weight and its distribution (MWD).

In the quest for new efficient free radical initiators, was a need to investigate polymerization reactions using polyfunctional initiators. The polyfunctional initiators which will be considered are an alternating polymer peroxide, built through copolymerisation of oxygen with vinyl monomers. Such polymers under careful precaution of preparation should present high content of active oxygen. The peroxide linkage in such polymer peroxides with a great ratio of peroxid to monomer is about 1 and is capable to satisfying the polymerization need of polymer industry.

The reaction of styrene and α -methylstyrene respectively with oxygen at 50°C in the presence of 0,01 M of 2,2'-azobis-(2-methylpropionitrile) AIBN initiator at oxygen pressure of 1 bar leads to the formation of a polyperoxide as the only polymer product. The polymeric polystyrene peroxide and poly- α -methylstyrene peroxide with a high molecular weight of 5852 g/mol and 5344 g/mol and narrow polydispersity 1,64 and 1,34 respectively was isolated by concentration and precipitation with methanol dried and analyzed.

The $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum of polystyrene peroxide and poly- α -methylstyrene peroxide shows only signals corresponding to the alternating sequences of styrene and peroxide units present in the polymer chain for polystyrene peroxide.

In order to determine the composition of polymeric peroxides and to confirm the peroxide nature of the polymer was a need to determine the ratio of styrene/ O_2 or α -methylstyrene/ O_2 in the polymeric peroxide. The data obtained by combustion analysis of peroxide PSP and PASP showed that the ratio $\text{O}_2/\text{Styrene}$ and α -methylstyrene/ O_2 in the polymer polystyrene peroxide *PSP* and poly- α -methylstyrene peroxide *PASP* respectively was found to be near unit and corresponds reasonably well with that calculated from above structure. The amount of peroxide found by titration of *PSP* and *PASP* with 65% hydroiodic solution was 80% and 90% respectively by weight of peroxidic oxygen corresponding to 100% of the theoretical oxygen content based on 1:1. The amount of peroxide found by titration of polystyrene peroxide or poly- α -methylstyrene peroxide under standard conditions of a titration method adopted for peroxide analyses with 65% hydroiodic solution confirm the validity of copolymer 1:1.

The results of the catalytic reduction of polystyrene peroxide PSP with lithium aluminium hydride as a powerful reducing agents lead to hydrogenation of the polymeric peroxide and for each styrene-peroxide unit one equivalent of 1-phenyl-1,2-ethandiol should be formed. The formed product after reaction with MSTFA as derivatization agent was subjected to GC-analysis. The GC-chromatogram run showed only one peak corresponding 1-phenyl-1,2-ethandiol and indicate that the polymeric peroxide generated at one bare has the polymeric chains and peroxides and suggesting that a regular alternation of styrene and peroxide units constitutes independent confirmation of the validity of copolymer 1:1.

The use of polystyrene peroxide as thermal initiator by the free radical polymerization of styrene at 80 and 90°C reveals that for polystyrene peroxide through homolysis of the peroxy bond and the formation of the macro alkoxy radical, which act as initiator. Polystyrene-peroxide can be used for the polymerization of styrene resulting in the synthesis of active polystyrene with high molecular weight and broader polydispersity. The presence of peroxy segments in the resultant polymer chain *PSP-PS-PSP* was confirmed by $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$.

No significant reduction in the molecular weight after reduction of active polystyrene *PSP-PS-PSP* with lithium aluminium hydride was observed, the values of M_n before and after reduction confirming the incorporation of peroxy segment in the chain ends of active polystyrene *PSP-PS-PSP*.

The active polystyrene *PSP-PS-PSP* was used as macroinitiator for the preparation of block

copolymers like PS-*b*-PMMA by reacting the PSP-PS-PSP with methyl methacrylate. PS-*b*-PMMA have been characterized by $^1\text{H-NMR}$, DSC and gel permeation chromatography confirmed the synthesis of blocks polymer.

The second target of this work represents the effect of initiator concentration on the monomer conversion and molecular weight distribution. The polymerization of methyl methacrylate in the presence of polystyrene peroxide as initiator by varying the initiator concentrations was studied. The result of experimental data show that the polymerization rate to be dependant on the initiator concentration and confirm the linear increase of conversion with the polymerization time. High number-average molecular weights and weight-average molecular weights were obtained from the beginning of the polymerization and they increase with an increase of the polymerisation time. High initiator concentration leads to substantial reduction of the polymerization time and even the molecular weight of polymer tends to be constant for the entire range of monomer conversion.

Compared with monofunctional initiator systems, the initiator polystyrene peroxide provides higher conversion and polymers having substantially higher molecular weight than those obtained with benzoyl peroxide.

In order to determine the effects of the chemical structure of the initiator, on the initiation activity was poly- α -methylstyrene peroxide synthesized and used as initiator in the same range of initiator concentration like with polystyrene peroxide as initiator for free radical polymerization of methyl methacrylate. The profiles of the conversion and the molecular weight distribution with polystyrene peroxide and with poly- α -methylstyrene peroxide was compared.

Such a comparison indicates that the use of poly- α -methylstyrene peroxide as initiator for the polymerization of methyl methacrylate leads at high monomer conversion to produces Polymers of lower significantly molecular weight than those obtained with by polystyrene peroxide as initiator and suggesting that Poly- α -methylstyrene peroxide is less stable than Polystyrene-peroxide. The effects of β -Substitution in the polymerperoxide on the monomer conversion and molecular weight distribution is related to difference in their structures and the radical formed and to difference in the rates of decomposition of the initiator and the rates of decomposition of the growing radicals having undecomposed peroxide groups.

The average molecular weight produced with Poly- α -methylstyrene peroxide was higher than with Benzoyl peroxide.

The chain-transfer of poly- α -methylstyrene peroxide *PASP* as an initiator was investigated. Therefore the free radical polymerization of methyl methacrylate was carried out at different initiator and monomer concentrations at 80°C. The term K^2 is a measure of the initiator reactivity, was obtained from the slope of the plot of R_p^2 versus $M^2 \cdot I$ and was estimated to be $K^2 = 2,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-2}$.

Creating Mayo plots from the slope of plot of $1/X_n$ versus R_p/M^2 for the bulk polymerization of methyl methacrylate the chain transfer to monomer was found to be $C_M = 12,6 \cdot 10^{-5}$.

The term $f \cdot k_d$ was found to be $6,2 \cdot 10^{-7} \cdot \text{s}^{-1}$ and indicate that poly- α -methylstyreneperoxide has the same rate of initiation at 80°C as Luperox-2,5-2,5.

3 Einleitung und Problemstellung

Multifunktionelle Initiatoren sind Verbindungen, die über mehr als eine labile Gruppe verfügen (Peroxyd oder Azo-gruppe). Die Verwendung von bifunktionellen Initiatoren bei der radikalischen Polymerisation wurde erst durch die Arbeiten von Prisyazhnyuk und Ivanchev, (1970); Ivanchev (1979) eingeführt und durch die quantitativen und systematischen Untersuchungen von O'Dorschel und Bevington, 1985; Choi und Lei, 1987 wurde ein detailliertes kinetisches Modell zur radikalischen Polymerisation mit bifunktionellen Initiatoren aufgestellt. Ihre Arbeiten lassen vermuten, dass schon bei der Verwendung von bifunktionellen Initiatorsystemen große Veränderungen im kinetischen Modell auftreten. Sie führen zu einer Verkürzung der Polymerisationszeit mit hohem Umsatz und gleichzeitig werden dabei hohe Molmassen und enge Molmassenverteilungen gewährleistet.

Aus diesem Gedanken ist die Idee entstanden, bei der radikalischen Polymerisation unter Verwendung von Polymerperoxide als Initiatoren, nämlich Polyvinylperoxide mit ca 50 Peroxidgruppen pro Kette, anstelle bifunktionellen und monofunktionellen Initiatoren. Da beim Einsatz gleicher oder geringer Mengen des Radikalbildners wird erwartet, die Polymerisationszeit sich verkürzt und gleichzeitig wird erwartet, dass sich sowohl der Monomerumsatz als auch die Molmassen erhöhen.

Beim Zerfall von polyfunktionellen Initiatorzerfall können neben Monoradikalen auch Biradikale erzeugt werden. Biradikale können ein Kettenwachstum in zwei Richtungen beschleunigen und damit wäre das Molekulargewicht doppelt so groß. Sie sind deshalb von besonderem Interesse, da angenommen wird, dass diese im Vergleich zu den herkömmlichen Initiatoren wie AIBN und BPO zu einer Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit mit Verkürzung der Polymerisationszeit und gleichzeitig zu einer Erhöhung der Molmassen der Polymere führen können.

Bei der Verwendung eines ausgewählten Initiatorsystems wird nicht nur die gleichzeitige Erhöhung des Monomerumsatzes und die hohe Molmasse der entstehenden Polymere erzielt, sondern es werden dabei aktiv Polymere (die Peroxidendgruppen sind in der Polymerkette eingebaut) erhalten. Damit besteht die Möglichkeit, preiswerte Polymere mit abgestimmten Eigenschaften zu produzieren.

Multifunktionelle Initiatoren bieten den Vorteil, dass bei der technischen Durchführung der radikalischen Polymerisation im großen Maßstab keine große Veränderung der schon vorhandenen Polymerisationsanlagen benötigt werden, ihre Verwendung kann zu einer außerordentlichen Vereinfachung der Reaktionsdurchführung beitragen.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung von verschiedenen Herstellungswegen zur Synthese von multifunktionellen Polymerperoxiden und die Verwendung von solchen Verbindungen als Polyinitiatoren der Polymerisation von Methylmethacrylat *MMA*.

Besonderes Interesse galt hierbei einer Verkürzung der Polymerisationszeit durch Erhöhung der Initiatorskonzentration, den Verlauf der mittleren Molmassen des Polymethacrylats bei steigenden Monomer Umsätze zu bestimmen und den Einfluss der hohen Initiatorskonzentration auf die der Molmassenverteilung bei steigenden Umsätzen zu ermitteln, da bei Verwendung von herkömmlichen monofunktionellen Initiatoren immer starke Reduzierung der mittleren Molmassen zu erwarten sind, wenn die Initiatorskonzentration zunimmt.

Hierbei werden verschiedene Versuche und Synthesewege zur Herstellung von Polymerperoxide untersucht.

Dabei können zwei Möglichkeiten in der Frage kommen:

- Durch oxydative Polymerisation von Vinyl Monomeren.
- Durch Kondensation von bifunktionellen Verbindungen wie Dihydroperoxide und Dicarbonsäure Halogenide unter Bildung von Oligomerperoxide.

Im Hinblick auf die ökonomische, wissenschaftliche und technische Bedeutung einfach zugänglicher und bequem zu handhabender Radikalquellen aus der oxidativen Polymerisation von Vinylmonomeren, scheint daher eine genauere Untersuchung dieser Stoffklasse von Polymerperoxide von Interesse zu sein.

Polymerperoxide sind hauptsächlich aus der Copolymerisation von Sauerstoff mit Vinylmonomeren synthetisiert. Um Vernetzung zu vermeiden sollten die Peroxidgruppe in der Kette stehen, denn wenn sie an der Seitenkette stehen, führt die Polymerisation zu einem vernetzten Produkt.

Durch radikalische oxydative Polymerisation von Vinylmonomeren mit molekularem Sauerstoff unter Zusatz von AIBN als Starter wird die Bildung von Polymerkette mit einem hohen Anteil an Peroxidgruppen erzielt. Solche Polymerperoxide sollen eine hohe Molmasse haben und gleichzeitig mit einer engen Verteilung gekennzeichnet sein, und stellen damit einen potentiellen Initiator dar.

Mit den in der vorliegenden Arbeit bestehenden experimentellen Voraussetzungen ist die Synthese von verschiedenen Polymerperoxide Verbindungen, ihre Identifizierung und Charakterisierung, sowie die Verwendung von solche Polymerperoxid als Initiator der radikalischen Polymerisation von Methacrylatsysteme.

Eine Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand darin, die Polymerisationskinetik von Methylmethacrylat mit dem Initiator Polystyrolperoxid bzw. Poly- α -methylstyrolperoxid bei verschiedenen Initiatoranfängskonzentration zu untersuchen, die Reaktionsgeschwindigkeit und zeitliche Verlauf der mittleren Molmassen zu bestimmen. Des Weiteren war zu prüfen, wie effektiv Polystyrolperoxid bzw. Poly- α -methylstyrolperoxid als Initiator sind, und in wie fern eine Erhöhung der Initiatorkonzentration den Verlauf der mittleren Molmassen beeinflusst.

Polystyrolperoxid bzw. Poly- α -methylstyrolperoxid zwei Polymerperoxid wobei Poly- α -methylstyrolperoxid ist aus einem β -substituiert Monomer. Ausgehend von welchem Mono-

mer Styrol bzw. α -Methylstyrol das Polymerperoxide hergestellt wird, wirkt die Substitution des Monomeres auf die Stabilität bzw. die Reaktivität der Alkoxyradikal. und dementsprechend wird auch die Kinetik der Polymerisation beeinflusst. Durch den Vergleich der erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeit und der Verlauf der mittleren Molmassen unter Verwendung von Polystyrolperoxid bzw. Poly- α -methylstyrolperoxid als Initiator ist es möglich, der Einfluss der chemischen Konstitution auf die Initiierungswirkung des Polymerperoxids zu ermitteln.

Anschließend wird die Kettenlänge und die Effektivität der Kettenübertragung unter Verwendung von Poly- α -methylstyrolperoxid als Initiator der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat durch Erstellen von Mayo-Auftragung ermittelt.

4 Polymerperoxid Stand der Wissenschaft

Polymer Peroxide sind eine bedeutende Verbindungsklasse. Es gibt zwei wichtige Gruppen dieser Materialien:

1. Jene, die durch Reaktion von Aldehyden und/oder Ketonen mit oxidierenden Reagenzien wie z.B. Wasserstoffperoxid gebildet werden.
2. Jene, die aus Vinylmonomeren und Sauerstoff gebildet werden.

Die Simultane Oxidation und Polymerisation war ein Thema von zahlreiche Untersuchungen welche vor 50 Jahren zur Etablierung der oxidative Polymerisations ein unabhängig Bereich der radikalischen Polymerisation führte.

Untersuchung zur Sauerstoff Rolle bei der radikalischen Polymerisation beginnt mit Lebedev¹ und Staudinger² und wird weitergeführt von Medvedev³, Bovey und Kolthoff⁴, Barns⁵, Schulz und Henrici⁶, Mayo⁷ und Kern⁸.

Der entscheidende Durchbruch zur Polyperoxide Synthese gelang Staudinger^{9,10} mit der ersten Synthese eines Polymeren Peroxids, dem 1,1-Diphenylethylenperoxid. Während die Explosionen einiger organischer Verbindungen, die in der Industrie wiederkehrten, diskutiert wurden, beschreibt er die Bildung eines Polymeren Materials durch die Luftoxidation von 1,1-Diphenylethylen. Dieses Material explodiert bei ca. 127°C. Aus den Explosionsprodukten Benzophenon und Formaldehyd schloß Staudinger, das erstmals in der Geschichte, dass sich ein Polymeres Peroxid sich gebildet haben muß. Er sagt: "Eine neuere Untersuchung dieses Peroxids ergab weiter, dass es nicht monomolekular, sondern hochmolekular ist, wie übrigens auch andere Peroxide".

Im folgenden Artikel¹⁰ beschreibt er die Autooxidation von 1,1-Diphenylethylen und wies basierend auf den Abbauprodukten dem resultierenden Polymer eine offenkettige Struktur zu. Seit diesen zwei herausragenden Berichten wurde eine Vielzahl an Berichten über Polypero-

xide veröffentlicht, aber über Polyperoxide, die aus Vinylmonomere durch Oxydation erhältlich sind, ist die Zahl der Publikationen von der Zahl der Monomere abhängig und begrenzen sich deshalb auf die kinetischen Studien der Oxydation von: 1,1-Diphenylethylene¹¹, Styrol, α -Methylstyrol^{12,13,14}, β -Methylstyrol¹⁵, Inden¹⁶, Methylacrylate¹⁷, Butylmethacrylate¹⁸, Methacrylonitrile^{19,20}, Vinylacetate, Vinylidene chlorid²¹, Cyclopentadien Cyclohexadien²², α -Terpinene Isopren und 2,3-Dimethylbutadien²³, etc.

Polystyrolperoxid *PSP* wurde zunächst vom Bovey und Kolthoff²⁴ durch Emulsions Copolymerisation von Styrol mit Sauerstoff unter Verwendung von Kaliumpersulfate als Initiator in der 1 zu 1 Form synthetisiert und isoliert. Staudinger und Lautenschläger berichten von der Isolierung Polystyrols, das Peroxidbindungen enthält, aber nicht in der 1 zu 1 Form, während Medvedev und Zeitlin²⁵ wahrscheinlich die Isolierung des Peroxides während dessen Oxidation von Styrol zu Benzaldehyd und Formaldehyd nicht gelang.

Tabelle 1: Ansätze zur Herstellung von Polymerperoxide.

Monomer	Polymerisationsart	Temperatur	Jahr	Ausbeute in%
1, 1-Diphenyl ethylene	Auto-oxidation	40-50°C	1925	Sehr gering
α -Terpinene	Auto-oxidation UV	Raumtemperatur	1933	gering
α -Phelandren	Auto-oxidation UV	Raumtemperatur	1933	gering
Isoprene	Auto-oxidation	Raumtemperatur	1933	gering
2,3-Dimethyl-1,3-Butadien	Auto-oxidation	Raumtemperatur	1933	13
Indene	AIBN Auto-oxidation	50, 60°C	1944	-
Methylmethacrylat	AIBN	40°C	1945	< 5
Styrol	Emulsion, AIBN, Photoinitiert	35-85°C	1947	18
Vinylacetate	AIBN	50°C	1950	-
2,5-Dimethyl-4-hexadiene	Auto-oxidation	15°C	1951	52
Acrylonitrile	Emulsion, Bz ₂ O ₂	35-50°C	1952	gering
Methacrylonitrile	UV, AIBN	45-50°C	1952	10-26

Nach dem Stand der Technik verwendeten Methoden zur Herstellung von Polymerperoxide stellen die Angaben von Mayo und Miller²⁶ eine wichtige Hinweise zur Polymerperoxide Synthese. Beim Wahl der Reaktionsbedingungen von 50°C und Verwendung von AIBN als Starter bei einen Sauerstoffdruck von 1 Atmosphäre wird ein Polymerperoxid in Form 1 zu 1 als Hauptprodukt gebildet. Aber auch einige Autoren^{27,28,29,30} haben Vorstellungen zum Oxydationsmechanismus in Gegenwart von Übertragungsmetall-Verbindungen entwickelt, wobei auch die Frage einer unmittelbaren Sauerstoffübertragung durch die Metallkomplexe diskutiert wurde³¹.

Generell lassen sich Polymerperoxide durch verschiedene Synthesewege herstellen, die im folgenden kurz erläutert werden sollen:

A) Polymerisation mittels AIBN bei normalen Druck:

Mayo und Miller²⁶ untersuchten die Kinetik der Copolymerisation von Styrol mit Sauerstoff unter Zusatz von α,α' Azobisbutyronitril (AIBN) als Starter bei einem Sauerstoffdruck von (0-3200 mm Hg) und verschiedenen Temperaturen und stellten dabei ein Mechanismus der Kinetik der Oxydativ-Copolymerisation auf. Das erhaltene Polystyrolperoxid hat eine Molmasse $M_n=3000-4000$ g/mol und $M_w = 4000 \pm 500$ g/mol, indem das Verhältnis von (Styrol/ Peroxide) Sauerstoffdruck abhängig ist. Bei einem Sauerstoffdruck von 5mm Hg beträgt das

Verhältnis (Styrol/ Peroxide) einen Wert von 1,56, und bei 760mm Hg ist es nur 1,005, wobei das Molekulargewicht von Kettenübertragungen abhängig ist. In einem Diagramm²⁶ wird die Abhängigkeit der Geschwindigkeit der *PSP* Bildung vom Sauerstoffdruck dargestellt, die Geschwindigkeit der Polystyrolperoxid *PSP* Bildung³² ist vom Sauerstoffdruck unabhängig, bei einem Sauerstoffdruck von 760 Hg mm wird der Geschwindigkeit der *PSP* Bildung 17 mal schneller als die der Formaldehyde, und bei 25 mm Hg sind die beiden Geschwindigkeit gleich. Benzaldehyde und Formaldehyde sind primäre Produkte und keine Zerfallsprodukte, sie werden am Anfang der Reaktion gebildet.

Die photochemische und thermische Zersetzung³³ von Polystyrolperoxid *PSP* führt zur Benzaldehyd und Formaldehyd Bildung. Die thermische Zersetzung ist im allgemeinen anwendbar für alle Polymerperoxide, die aus Vinylmonomer und Sauerstoff erhältlich sind.

Anhand spektroskopischer Messungen mittels IR-Absorption²⁶ des *PSP* wurden Carbonyl- und Hydroxyd-Endgruppen der Polymerperoxide identifiziert.

-OH	bei 2,5 μ
-HCOCH	bei 5,57 μ
-CH ₂ -CO-C ₆ H ₅	bei 5,9 μ

Die primäre Struktur des Polystyrolperoxids wird durch die Arbeiten von Cais und Bovey³³ aufgeklärt. Die ¹³C-NMR und ¹H-NMR-Messungen von equimolaren Polystyrolperoxid hergestellt bei einem Sauerstoffdruck von 1 atm mit einer Zusammensetzung von 50% Styrol und 50% Peroxide, und das Styrol-reiche Copolymer mit 55% Styrol bei einem Sauerstoffdruck von 0,02 bar hergestellt ergaben, dass das Styrol-reiche Copolymer aus 9 mol % Ether-Einheiten sowie aus verschiedenen lange Polystyrol und Peroxide-Einheiten besteht. Das equimolare Polystyrolperoxide ist ein alternierendes Copolymer und besteht aus 40 Styrol und 40 Peroxidgruppe. Die Endgruppenanalyse zeigt, dass die Kettenende des Polyperoxides mit Variationen und Unregelmäßigkeiten der Struktur aufzeichnet, am häufigsten treten Carbonylgruppen und Hydroperoxidgruppen auf.

Folgende Polymerperoxide wurden bei einem Sauerstoffdruck von 1 atm und bei 50°C unter Zusatz von 0,01 M AIBN als Starter erhalten:

- Polymethacrylonitrileperoxid³⁴ *PMNP* mit einem Sauerstoffanteil von 26,7%. Ein 1 zu 1 Copolymer hat einen Sauerstoffanteil von 32,3%.
- Methacrylonitrileperoxid³⁴ *PMMAP* wurde bei einem Sauerstoffdruck von 630 mm Hg erhalten, nach einer Reaktionszeit von 8 Stunden wird ein Polymerperoxid erhalten, in dem das Verhältnis von Methylacrylat zu Peroxid einen Wert von 1,066 hat.
- Polyindeneperoxid³⁵ *PINP* wurde durch Copolymerisation von Inden bei einem Sauerstoffdruck von 730 mm Hg durchgeführt. Es wurde ein Polymerperoxid mit einer Molekulargewicht $M_n = 1760$ g/mol erhalten, in dem 86% des vorhandenen Sauerstoffs in Form von Peroxide vorliegt.

-Polymethylacrylateperoxid *PMMAP*³⁶ wurde nach 24 Stunden Einleiten von Sauerstoff erhalten. *PMMAP* wurde durch IR-Messungen charakterisiert; ($\nu_{\text{O-O}}$ 880 cm^{-1} ; $\nu_{\text{C-O}}$ 1200 cm^{-1} ; $\nu_{\text{CH}_2\text{-O}}$ 1310-1260, 1040 cm^{-1}).

B) Hochdruck Polymerisation mittels AIBN:

Die ersten Untersuchungen zur Herstellung von Polyperoxide mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit und hoher Ausbeute durch Hochdruck Copolymerisation führten Kishore und al.³⁷. Dabei untersuchten sie die Copolymerisation von Styrol bzw. α -Methylstyrol mit Sauerstoff unter Zusatz von *AIBN* als Starter bei verschiedenen Temperaturen von 45 bis 60°C und bei einem Sauerstoffdruck von 250 bzw. 400 Psi. Zwar werden hohe Reaktionsgeschwindigkeit und die Ausbeute an Polystyrolperoxid *PSP* und Poly- α -methylstyrolperoxid *PASP* mit steigenden Sauerstoffdruck erzielt, allerdings kommt es unter solche Reaktionsbedingungen zur Zersetzung des gebildeten Polyperoxide *PSP* bzw. *PASP* und zur Bildung von Formaldehyd und Benzaldehyd bzw. Acetophenon.

Es wurde ein Polystyrolperoxid *PSP* mit einer Molmasse von $M_n = 5000 \text{g/mol}$ und Poly- α -Methylstyroleperoxid *PASP* mit einer Molmasse $M_n = 5300 \text{g/mol}$ erhalten. Anhand $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ und IR-Absorption Untersuchungen wurden die Polyperoxide charakterisiert und 1 zu 1 Struktur zugewiesen. Es wurde keine Angabe zur Sauerstoffanteil oder Aktivsauerstoff-Gehalt gegeben, und in der Literatur der Hochdruckpolymerisation wurde immer nur die chemische Verschiebung des $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrens zitiert, die Spektren wurden nicht beigefügt.

Die kinetischen Untersuchungen der Hochdruck-Copolymerisation von Styrol und Sauerstoff unterstützen die Annahme, dass es sich bei der Hochdruck Polymerisation um anderen Mechanismus handelt, als bei der oxidativen Polymerisation von Mayo angegeben. Dies wurde durch Bestimmung der Aktivationsvolum (ΔV^\ddagger) $\frac{d \ln k}{dp} = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT}$ festgestellt.

Da ergibt sich bei einem Sauerstoffdruck von 3-30 atm ein ΔV^\ddagger von -1,8 l/mol, der zum Vergleich mit dem nach Angaben Mayos bei einem Sauerstoffdruck von 0,2-1 atm berechneten ΔV^\ddagger von -40 l/mol einen Unterschied aufweist. Dies deutet auf Änderung des Mechanismus der oxidativen Copolymerisation auf.

Die kinetischen Untersuchungen der thermischen Hochdruck³⁸-Copolymerisation von α -Methylstyrol und Sauerstoff zeigten, dass das gebildete Poly- α -methylstyrolperoxid *PAMSP* schon bei 45°C und einem Sauerstoffdruck von 100Psi einer Zersetzung unterliegt. Die Zersetzung des Poly- α -methylstyrolperoxids *PAMSP* ist vom Sauerstoffdruck abhängig, die Zersetzungserzeugnisse führen zur Beschleunigung der oxidative Polymerisation, es werden Alkoxyradikale und Acetophenone gebildet, die an Initiierung der Ketten beteiligen werden, wodurch Polyperoxide Ketten mit Ether-Sequenzen gebildet werden.

Beweise zur Zersetzung des Polyperoxids wurden von Nanda³⁹ erbracht. Er bestätigt die Beschleunigung der oxidativ Polymerisation durch Zusatz von Zersetzungserzeugnissen wie Ace-

tophenone bzw. Methylpurivate bei der oxidative Copolymerisation von α -Methylstyrol bzw. Methylacrylate bei einem Sauerstoffdruck von 100 Psi.

Bei der photochemische Zersetzung von Polystyrolperoxid⁴⁰ *PSP* in Chloroforme als Lösungsmittel wurden neben den schon bekannten Zersetzungsprodukten wie Benzaldehyd, α -Hydroxyacetophenon und Phenylglycol auch α -Methoxyacetophenon und α -Benzyloxy Acetophenone mit GC-MS nachgewiesen. Die unimolekulare Zersetzung der Peroxid-Einheiten des Polystyrolperoxide *PSP* liefert zu ca. 85% Benzaldehyd, α -Hydroxyacetophenone und Phenylglycol. Allerdings deuten die Bildung von α -Methoxyacetophenone und α -Benzyloxyacetophenone darauf hin, dass in der Polystyrolperoxid auch Ether-Einheiten vorliegen, sie sind durch Wasserstoffübertragung entstanden.

Durch die Endgruppen-Analyse⁴¹ mit Hilfe von MALDI-TOF-MS und FTIR Technik des Hochdruck Copolymerisation Produktes *PAMSP* und *PMMAP* werden am häufigsten Hydroxy- und Hydroperoxyendgruppen erfasst. Carbonylendgruppen wurden nur in einer geringen Konzentration gefunden. AIBN-Endgruppen wie Carbonylendgruppen wurden nur in geringen Konzentration gefunden. Es wurde angenommen, dass sich während der Polymerisation dass Polymerperoxid zersetzt und dadurch erfolgt die Kettenübertragung.

Mittel Hochdruck-Polymerisation unter *AIBN* Zusatz bei 50°C und werden folgende Polyperoxide hergestellt:

Polymethacrylonitrilperoxid⁴² *PMNP* wurde nach 30 Stunden Copolymerisation von Methylacrylonitril bei einem Sauerstoffdruck von 150 Psi erhalten. *PMNP* hat ein Molmasse $M_n=2190$ g/mol und $M_w=3670$ g/mol und $M_w/M_n=1,68$. Die Identifizierung erfolgt durch ¹H-NMR und ¹³C-NMR. Durch FTIR wurden Endgruppen (-OH und OOH) identifiziert. Durch DSC-Messungen wurde eine Aktivationsenergie der Zersetzung des *PMNP* von $E_d=42,5$ Kcal/mol bestimmt.

Poly- α -Phenylstyrolperoxid⁴³ wurde durch Copolymerisation von α -Phenylstyrol bei einem Sauerstoffdruck von 200Psi erhalten mit einer Molmasse $M_n=3778$ g/mol ; $M_w=2588$ g/mol und $M_w/M_n=1,46$. Die Identifizierung der *PAPSP* erfolgte anhand FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR. Anhand DSC-Messung wird eine Aktivationsenergie der Zersetzung des *PAPSP* $E_d = 45,0$ Kcal/mol bestimmt. Durch GC-MS wurde nur Benzophenone als Zersetzungsprodukt gemessen, Formaldehyde ist sehr flüchtig und wurde deshalb nicht erfasst.

Terpolymereperoxide wurden durch Copolymerisation von Styrol, α -Methylstyrol und Methylacrylate bei einem Sauerstoffdruck von 400 Psi und Zusatz von AIBN bei 50°C erhalten. Das Molekulargewicht lag bei $M_n = 1500-3000$ g/mol Die ¹H-NMR und ¹³C-NMR Untersuchungen zeigten, dass das Terpolymere aus Blockpolymere besteht.

Copolymerperoxid wurde durch Copolymerisation von Indene-Methylacrylat, Indene-Ethylacrylat und Indene-Butylacrylat bei einem Sauerstoffdruck von 100 Psi und 50°C erhalten. Die Copolymerisationsparameter von jeden Monomer wurde ermittelt und Zusammensetzung der Copolymerperoxid wurde anhand ¹H-NMR und ¹³C-NMR bestimmt.

Indene/ Methylacrylate	$M_n = 2700-3240$	g/mol	$M_w/M_n = 1,15-1,72$
Indene/ Ethylacrylate	$M_n = 2400-2660$	g/mol	$M_w/M_n = 1,13-1,64$
Indene/ Buthylacrylate	$M_n = 1900-3000$	g/mol	$M_w/M_n = 1,31-1,53$

C) Hochdruck-Polymerisation mittels Übergangsmetalle-Komplexe:

Da es im Verlauf der Hochdruck-Copolymerisation von Vinylmonomeren mit Sauerstoff unter Zusatz von *AIBN* als Starter zur Zersetzung des Polymerperoxides kommt und dadurch die Kettenübertragungen^{44,45} begünstigt werden, wird auf die Hochdruck- Copolymerisation unter Verwendung von Übergangsmetalle-Komplexe als Alternative zurück gegriffen.

Die Hochdruck-Copolymerisation von Styrol bzw. α -Methylstyrol⁴⁶ mit Sauerstoff wird bei 50°C bzw. 40°C unter Zusatz von [Co(II)PC(py)]: Cobat-(II)-Phtalocyaninepyridin als Starter bei einem verschiedenen Sauerstoffdruck von (50 bis 400 Psi) durchgeführt. Es wird ein Polystyrolperoxid mit einer Molmasse $M_n = 6515$ g/mol, $M_w/M_n = 1,8$ bzw. Poly- α -methystyrolperoxid mit eine Molmasse $M_n = 7155$ g/mol und $M_w/M_n = 1,7$ erhalten.

Unter Einsatz von [Co(II)PC(py)] als Initiator statt *AIBN* ist die Reaktionsgeschwindigkeit höher und unabhängig von Sauerstoffdruck. Das Produkt der oxidativen Polymerisation von Styrol⁴⁷ mit [Co(II)PC(py)] als Starter ist eine Polymerkette zum Teil aus Polystyrol und zum Teil aus Styrolperoxid-Einheiten. Der Anteil an Peroxidegruppen in dem Polymerisationsprodukt nimmt im Verlauf der Polymerisation ab.

D) Verwendung von Polymerperoxid als Initiator:

Das Polystyrolperoxid *PSP* mit einer Molmasse $M_{n(PSP)} = 4570$ g/mol, Produkt der Hochdruck-Copolymerisation von Styrol und Sauerstoff wird als Photoinitiator⁴⁸ der Polymerisation von Methylmethacrylate bei 30°C eingesetzt. Es wird festgestellt, dass die Reaktionsordnung bzw. die Polymerisationsgeschwindigkeit von der *PSP* Konzentration abhängig ist:

Bei niedriger Initiatorkonzentration $[PSP] = 0,02-0,034$ mol-equiv/l wird eine Polymerisationsgeschwindigkeit $R_p = [MMA][PSP]^{0,49}$ erhalten.

bei hoher Initiatorkonzentration $[PSP] = 0,046-0,31$ mol-equiv/l wird eine Reaktionsgeschwindigkeit $R_p = [MMA][PSP]^{0,21}$ erhalten.

Die Übertragungskonstante zum Monomer wird $C_M = 2,2 \cdot 10^{-5}$ gefunden und weist darauf hin auf eine geringe Kettenübertragung zum Initiator. Die Initiator Effizienz wurde gering gefunden ca. 0,06-0,07%.

Poly- α -Phenylstyrolperoxid *PAPSP*⁴⁹ mit einer Molmasse $M_n = 2588$, $M_w = 3778$ g/mol erhalten durch Hochdruck-Copolymerisation von α -Phenylstyrol und Sauerstoff bei einem Sauerstoff von 200 Psi unter Zusatz von *AIBN* als Starter bei 50°C, wird als Initiator der radikalische Polymerisation von Styrol bei 80°C eingesetzt. Es wird eine Reaktionsgeschwindigkeit $R_p = 6,05 \cdot 10^{-5}$ mol \cdot l $^{-1} \cdot$ s $^{-1}$ und eine Initiator-Reaktivität $K^2 = 4,82 \cdot 10^{-9}$ l \cdot mol $^{-1} \cdot$ s $^{-2}$ bestimmt.

Polyindenperoxid⁵⁰ *PINDP*, welches durch Hochdruck-Copolymerisation von Indene und Sauerstoff und Zusatz von [Co(II)PC(py)] als Initiator bei einem Sauerstoffdruck von 200 Psi und 27°C erhalten wurde, wurde als Initiator bei der radikalischen Polymerisation von Styrol bei 80°C eingesetzt. Nach einer Polymerisationszeit von 2 Stunden wird ein Polystyrol mit einer Ausbeute von 10% und mit einer Molmasse $M_n = 1,2 \cdot 10^5$ g/mol erhalten.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit beträgt $R_p = 1,05 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und die Initiator-Reaktivität ist $K^2 = 7,1 \cdot 10^{-9} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$.

Poly- α -Methylstyrolperoxid⁵¹ *PASP*, welches durch Hochdruck-Copolymerisation von Styrol und Sauerstoff unter Zusatz von Cobalt Phthalocyanine: [Co(II)PC(py)] als Initiator, bei einem Sauerstoffdruck von 100-400 Psi und 40°C mit einer Molmasse $M_n = 7155$ g/mol und $M_w/M_n = 1,7$ erhalten wurde, wurde als Makroinitiator der radikalischen Polymerisation von Vinylacetate bei 60°C eingesetzt. Es wurde eine Polymerisationsgeschwindigkeit $R_p = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ und eine Initiator-Reaktivität: $K^2 = 4,2 \cdot 10^{-8} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ bestimmt.

Poly- α -Methylstyrolperoxid⁵² *PASP*, welches durch Hochdruck Copolymerisation von α -Methylstyrol und Sauerstoff unter Zusatz von *AIBN* als Initiator mit einer Molmasse $M_n = 5300$ g/mol $M_w/M_n = 8700$ erhalten wurde, wurde als Initiator der radikalische Polymerisation von Methylacrylat bei 80°C eingesetzt.

Es wurde eine Polymerisationsgeschwindigkeit $R(p) = 2,41 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bestimmt.

Die Übertragungskontante zum Monomer wurde mit $C_M = 3 \cdot 10^{-5}$ bestimmt.

Die Initiator-Reaktivität $K^2 = 2,41 \cdot 10^{-8} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$ beträgt.

Zusammenfassende Beurteilung des Kenntnisstandes:

Aus dem Stand der Technik ergibt sich, dass die verwendete Methode zur Herstellung von Polymerperoxide nach Angaben von Mayo und Miller unter Verwendung von *AIBN* als Starter bei einem Sauerstoffdruck von 1 Atmosphäre und bei 50°C der wichtige Weg zur Polymerperoxid Synthese ist. Dabei wird ein Polymerperoxid in Form 1 zu 1 als Hauptprodukt gebildet. Die Hochdruck-Copolymerisation von Vinyl Monomeren und Sauerstoff unter Verwendung von *AIBN* als Starter führt zur Polymerperoxide Bildung. Das gebildete Polymerperoxide wird unter Einfluß des hohen Drucks und der Temperatur zersetzt, es werden Alkoxyradikal gebildet, die zur Initiierung der Ketten beitragen, und dadurch werden Ether-Einheiten in den Ketten des Polymerperoxids eingebaut.

Die Zersetzung des Polymerperoxids setzt sich fort mit der Erhöhung des Sauerstoffdruckes und damit nimmt auch der Anteil an Ether-Einheiten in der Polymerperoxidkette zu, was zu einer verschiedenen Struktur von der idealen Struktur von 1 zu 1 führt.

Die Zersetzung von Polystyreneperoxide führt zur Benzaldehyd Bildung. Benzaldehyd wird an der Kettenübertragung teilnehmen, wodurch Polystyrolperoxidketten mit niedriger Molekularmasse und breiter Molmassenverteilung gebildet werden.

Polymerperoxide, die durch Hochdruck Copolymerisation von Vinyl Monomeren und Sauerstoff unter Verwendung von Übergangsmetall als Starter hergestellt werden, verfügen nur über einen geringen Anteil an Peroxidegruppen in der Polymerkette, sie werden als Macroinitiatoren bezeichnet und haben nur eine begrenzte Bedeutung bei der Initiierung und können bei der Herstellung von Block-Polymeren verwendet werden.

Dieser Sachverhalt führt dazu, dass bei anschließender radikalischer Polymerisation gewisse Angaben zur Polymerperoxid-Struktur vorhanden sein sollten, Angaben zur Copolymerzusammensetzung des Polymerperoxids, durch Bestimmung der Sauerstoffanteil bzw. Aktivsauerstoffgehalt. Die Bestimmung des Sauerstoff-Anteils bzw. Aktivesauerstoffgehalt sind eine grundlegende Voraussetzung zur Berechnung der verwendeten Initiatorkonzentrationen des Polyperoxids in der Polymerisationsprozess. Da die kinetischen Daten von Initiatorkonzentration abhängig sind, und somit ist es möglich, die Erhaltung der Reproduzierbarkeit der gleichen Produkteigenschaften bei der Polymerisation.

Polymerperoxide, die durch Hochdruck Polymerisation erhalten, sind im Hinblick auf die Copolymerzusammensetzung nicht genügend erforscht und darüber wurden auch nicht genügend Angaben gemacht. Der Grund hierfür ist, dass die Hochdruckpolymerisation mit dem Ziel, eine höhere Ausbeute an Polymerperoxid zu erhalten, durchgeführt wurde.

Unklar ist auch, wie effektiv Polymerperoxide bei ihrer Verwendung als Initiator der radikalischen Polymerisation von Styrol bzw. von Methylmethacrylat sind. Wie wird sich die Reaktionsgeschwindigkeit und die Ausbeute bei Verwendung von hoher Initiator Konzentrationen verhalten, und wie werden sich die Molekulargewichte des Polystyrol bzw. Polymethylmethacrylat mit einer Erhöhung der Initiatoranfangskonzentration sich entwickeln? Welchen Verlauf werden die Molekulargewichte im Verlauf der Polymerisationsprozesse haben?

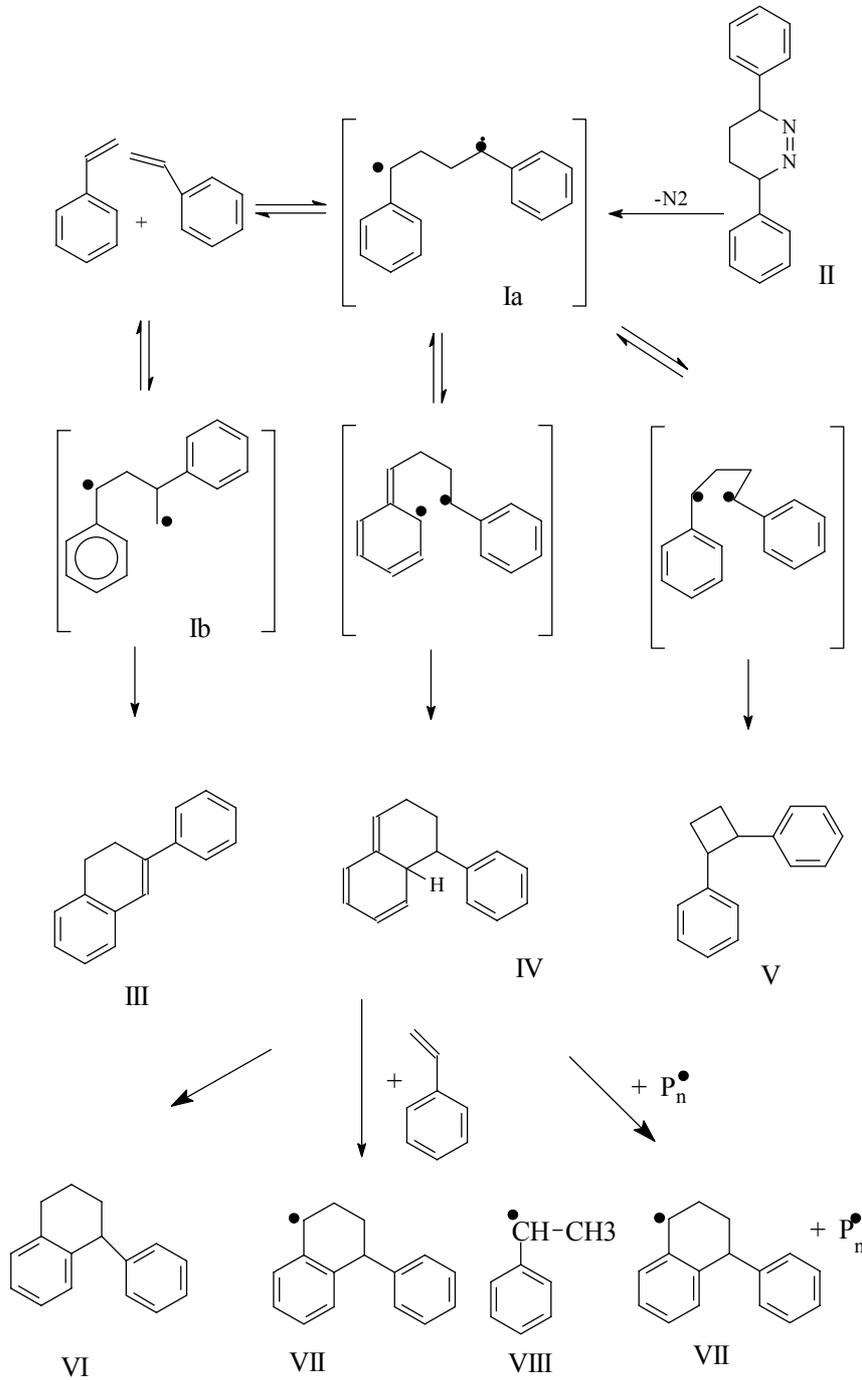
5 Thermische Initiierung

Die thermische Polymerisation, die auch als reine Selbstinitiation bezeichnet wird, wurde bisher nur beim Styrol und Methylmethacrylat beobachtet. Bei anderen Monomeren, wie substituierten Styrenen, 2-Vinylthiophen oder 2-Vinylfuran⁵², gibt es Hinweise, dass hier ebenfalls eine thermisch induzierte Selbstinitiation möglich ist. Diese Art von Polymerisation ist zwar thermisch bedingt und unterscheidet von den „konventionellen spontanen“ Polymerisationen, die durch Licht, Verunreinigungen usw. ausgelöst werden. Diese werden ebenfalls thermisch genannt. Die selbstinitiierte Polymerisation ist von Styrol ist eine rein thermische Styrol Polymerisation, die Radikale werden thermisch aus dem Monomeren selbst gebildet sie wirken als Initiatoren und werden dabei die thermische Polymerisation auslösen. Die Polymerisation läuft über einen Radikalmechanismus ab. Der Mechanismus der thermisch induzierten Selbstinitiation von Styrol gilt bis heute als noch nicht genau aufgeklärt, ein möglicher Grund ist wahrscheinlich die Vielzahl der gebildeten chemischen Spezies, die während der Initiierungsreaktion auftreten oder Produkt dieser Reaktion sind.

Am häufigsten wird in der Literatur der Mechanismus für die Monoradikalbildung von Mayo⁵³ zitiert. Bei der Ermittlung der Reaktionsordnung hat er festgestellt, dass die Reaktionsordnung von der Konzentration abhängig ist. Da bei kleinen Monomerkonzentration ist eine 2,5 Reaktionsordnung bezüglich der Styrolkonzentration und bei hohen Monomerkonzentration ist 2 Reaktionsordnung. Mayo postuliert darauf ein Mechanismus für die Radikalbildungsreaktion. Im der ersten Reaktionschritt (primäre Schritt) entsteht über eine Diels-Alder-Reaktion ein Dimeres aus zwei Styrolmolekülen die beiden Stereoisomeren des 1-Phenyltetralins, und durch Übertragung eines Wasserstoffatoms des 1-Phenyltetralins auf ein weiteres Monomer werden dann zwei Primärradikale (Dimerenradikal) gebildet, sie werden die Polymerkettenreaktion auslösen. Diese Annahmen wurden durch Untersuchungen anderer Arbeitsgruppen⁵⁴ bestätigt, zusätzlich wurde die Annahme erweitert, dass die beiden Isomeren des 1-Phenyltetralins unterschiedliche Reaktivitäten haben und die Radikalbildung verlief dem zur folge nur bei eines der Stereoisomere. Eine in Konkurrenz zur Diel-Adler Reaktion steht 2+2 π Elektronen Cycloaddition, sie führt zu cis- und trans-1,2 Diphenylcycobutan Bildung, wobei aber ein Dimeres⁵⁵ entsteht, und damit stellt sein Vorkommen in der Polymerisationsprodukten einen Grund dafür dar, dass in älterer Literatur ein alternativer Mechanismus diskutiert wird⁵⁶. Die beiden Mechanismen sind sich einig darüber, dass die Radikalbildung über die Reaktion diese Zwischenproduktes mit einem Styrolmolekül den entscheidenden Schritt ist, und unterscheiden sie sich in der Entstehung des 1-Phenyltetralins.

Die hieraus von einigen Autoren wird vermutet, dass die radikalbildende Elementarreaktion eine Reaktionsordnung von 3 in bezug auf das Styrolmonomere ist, ist zu überprüfen, da eine Reaktion 3.Ordnung setzt voraus, dass die Bildung von Beiden Primärradikale aus einer konzentrierten Reaktion erfolgt, wobei drei Styrolmoleküle simultan reagieren müssen. Aus der Analyse der Umsatz-Zeit Daten der thermischen Polymerisation von Styrol stellt Hamielec ein Modell für die thermische Polymerisation dar, dabei berücksichtigt er den Geleffekt einer Reaktionsordnung von 3. Sein aufgestelltes Modell beschreibt die Polymerisation zwar quantita-

tiv⁵⁷. Zur Ermittlung der Reaktionsordnung wurde auf einer Modellanpassung über den gesamten Umsatzbereich einer thermischen Polymerisation verwendet, eine derartige Anpassung ist einen systematischen Fehler. Aufgrund eines fehlenden Modells für den Geleffekt; alle Geleffektparameter sind rein physikalischer Natur. Es gelingt dabei eine Anpassung der Umsatz-Zeit-Daten.



- Ia Biradikal
- II Azoverbindung
- III 2,4-Diphenylbuten-1
- IV Zwischenprodukt (Diels-Adler)
- V Diphenylcycobutan
- VI 1-Phenyltertalin
- VII Radikal von IV
- VIII Ethylbenzolradikal

Abbildung 1: Startreaktion der thermischen Styrolproduktion nach Mayo⁴⁸.

Da die Bruttoaktivierungsenergie der thermischen^{2,58} Styrolpolymerisation sehr hoch ist, ist die Polymerisationsreaktion bei Raumtemperatur deshalb sehr langsam. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu beschleunigter Radikalbildung und verstärkter Polymerisation.

Die in der Literatur angegebenen Werte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der thermischen Radikalbildung weisen Unterschiede auf, was auch zu erwarten ist, wenn verschiedene kinetische Ansätze zur Bestimmung der thermischen Polymerisation gewählt wurden. Es können für eigene kinetische Modelle nur Konstanten verwendet werden, die auch unter der Voraussetzung desselben Radikalbildungsmechanismus und derselben Reaktionsordnung in Bezug auf das Monomere ermittelt wurden. Um die verschiedenen Quellen bei der thermischen Polymerisation zu vergleichen, es werden aus den Angaben die Umsätze nach 60 Minuten bei 100°C berechnet, dazu werden aus der jeweiligen Literatur die Wachstums- und Abbruchgeschwindigkeitskonstanten entnommen.

Literatur	K_w
Choi ⁵⁹	$1,314 \cdot 10^7 e^{-(27440/RT)} \text{ min}^{-1}$
Hamielec ⁶⁰	$2,19 \cdot 10^5 e^{-(13810/T)} \text{ l}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{s})$
Dow ⁶¹	$10^{11,55} \cdot 10^{-(4170/T)} \text{ Umsatz-\%/h}$

Tabelle 2: Vergleich der Wachstums- und Abbruchgeschwindigkeitskonstanten.

Choi hat angenommen, dass es sich dabei um eine Reaktion 3. Ordnung handelt, aber die angegebene Dimension wird der Annahme nicht rechtfertigen.

Choi	Dow	Hamielec
2,51%	2,35%	2,43%

Tabelle 3: Vergleich der Umsätze der Thermischen Styrol Polymerisation nach 1h bei 100°C

$$2 K_{TH} = 1,34 \cdot 10^7 \exp(-27440/RT) \text{ l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$$

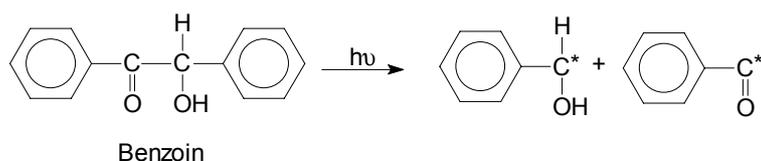
Die daraus berechneten Umsätze sind nahezu gleich. Bei einem Umsatz von 2,4% nach 1h und 100°C, ergibt sich daraus eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die thermische Radikalbildung von $3,16 \cdot 10^{-11} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, wenn angenommen wird, dass es sich dabei um eine Reaktion 2.Ordnung handelt.

6 Auswahl von radikalischen Initiatoren

Der Elementarere Schritt bei der Radikalischen Polymerisation ist die Bildung von der Radikal selbst. Die Radikalbildung kann auf verschiedener Weg erfolgen:

- rein thermisch aus den Monomeren Beispiel hierfür bilden sich die Polymerisation von Styrol und Methylmethacrylat.
- Photochemisch durch Anregung der Monomeren.

Beispiel für ein Photoinitiator:

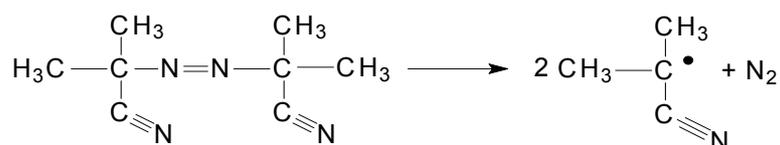


- Radikalbildung durch homolytische Spaltungsreaktionen
- Radikalbildung durch Elektronenübertragungsreaktionen.

6.1 Radikalbildung durch homolytische Spaltungsreaktionen

Initiatoren bilden freie Radikale durch homolytische Spaltung kovalenter Bindungen. Die Radikale übernehmen bei der radikalischen Polymerisation die Funktion der Polymersationsaktiven Spezies. Ihre Bildung kann in verschiedener Weise erfolgen:

- Thermischer Zerfall von Azoverbindungen:



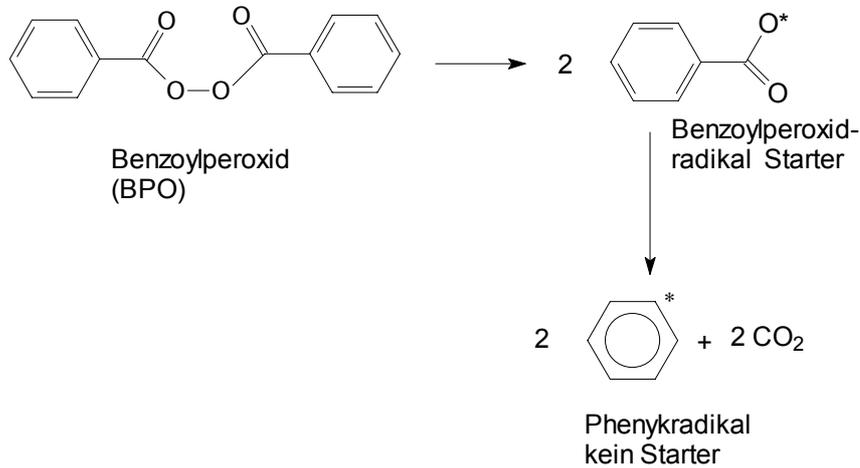
2.2-Azo-di(isobutyronitril)

2-Cyanopropylradikal

Azobisisobutyronitril (AIBN) wird durch Zuführen thermischer Energie leicht homolytisch gespalten. Grund für den leichten Zerfall trotz der hohen Dissoziationsenergie der CN-Bindung von 290 KJ/Mol. ist die Bildung des stabilen Stickstoffmoleküls.

- Durch Zerfall von Peroxidverbindungen

Thermischer Zerfall von Perverbindungen wie Peroxide, Perester, Persäuren oder Hydroperoxide



Thermische Zerfall von Peroxiden:



Grund für die leicht homolytische Spaltung von Peroxide, ist die schwachen O-O-Bindungen. Die Aktivierungsenergie für die Dissoziation liegt bei $\sim 100\text{-}170\text{Kj} / \text{Mol}$.

Aus dem thermische Zerfall der Peroxideverbindungen werden zwei Radikale entstehen und zur Polymerisation beitragen.

Die Zerfallsgeschwindigkeit der Radikalbildner ist abhängig von:

der Resonanzmöglichkeit der Radikale

dem Lösungsmittel

der Temperatur

Sie wird charakterisiert entweder durch Angabe zur:

der Halbwertszeit für verschiedene Temperaturen

der notwendigen Zersetzungstemperaturen für verschiedene Halbwertszeiten

Einige wichtige Initiatorgruppen bilden: Hydroperoxid; Peroxid; Perester; Azoverbindungen und sterisch gehinderte Etherderivate.

Tabelle 4: Halbwertzeiten t_{50}/h Aktivierungsenergien $E_d^\#$ einiger radikalischer Initiatoren⁶².

Initiator	Lösungsmittel	EA KJmol^{-1}	t_{50}/h			Technische Anwendung
			40°C	70°C	110°C	
AIBN	Dibutylphthalat	122,2	303	5,0	0,057	s-PVC
	Styrol	127,6	414	5,7	0,054	
BPO	Acetone	111,3	443	10,6	0,180	s-Styrol
	Styrol	132,8	2525	29,2	0,231	
Cumylhydroperoxid	Benzol	100	40	60	760	
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	0,1mol NaOH/L H_2O	140	1850	11,9		

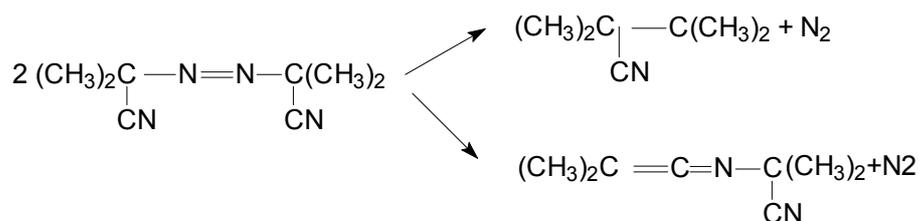
Der einfache thermische Zerfall (thermische Homolyse) von Radikalbildnern verläuft nach einem Gesetz erster Ordnung, das z.B. für *AIBN* lautet:

$$-d[\text{AIBN}]/dt = k_z[\text{AIBN}] \quad \text{Gl. 1}$$

$$r_{R^*} = d[R^*]/dt = -2d[\text{AIBN}]/dt \quad \text{Gl. 2}$$

$$r_{R^*} = 2K_z[\text{AIBN}] \quad \text{Gl. 3}$$

Die Aktivierungsenergie des Zerfalls⁶³ liegt bei ca. 125 KJ/ mol, bei ca. 10^{-4} - 10^{-6} s^{-1} . Nicht alle Radikale initiierten. Insbesondere kurz nach ihrer Bildung befinden sie sich noch in einem „Käfig“ aus Lösungsmittel- bzw. Monomeremolekülen, je nach Mobilität und Reaktivität der Radikale werden sie kombinieren oder Polymekettenreaktion starten;



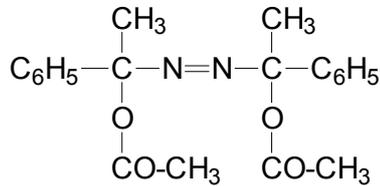
f : ist der Bruchteil der wirksamen Radikale, es gilt

$$r_{R^*} = -2f \frac{d[AIBN]}{dt} = 2k_z f [AIBN] \quad \text{Gl. 4}$$

und nach Integration

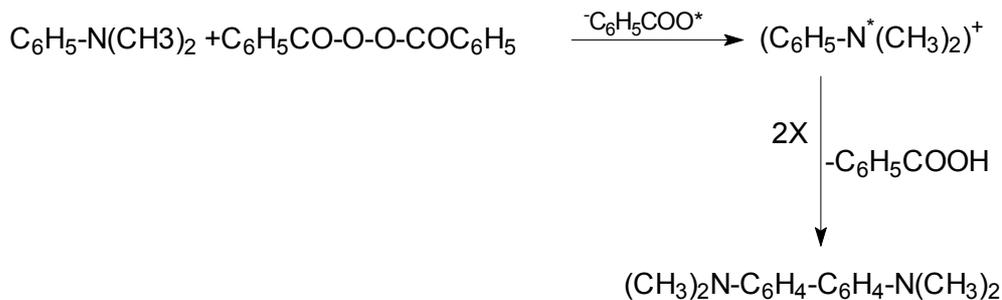
$$[AIBN] = [AIBN]_0 \exp(-k_z t) \quad \text{Gl. 5}$$

Die Radikalausbeute f ist für AIBN in Styrol und verschiedenen Lösungsmitteln bei 50°C z.B. $f=1$ im allgemeinen zwischen 0,3 und 0,8. f kann auf $f=1$ steigen bei Radikalen, die aus sterischen Gründen nicht rekombinieren können:



-Induzierter Zerfall

Die Zerfallsgeschwindigkeit hängt oft vom Lösungsmittel ab, in Aminen ist oft explosionsartig:



Kinetisch muß diese Nebenreaktion durch zusätzlichen Geschwindigkeitsausdruck berücksichtigt werden, so dass das Zeitgesetz für den Zerfall eines Radikalbildners dann lautet:

$$r_{R^*} = k_z [I] + k_{ind} [I]^n \quad \text{Gl. 6}$$

[I]= Initiatorkonzentration; n liegt meist zwischen 1 und 2.

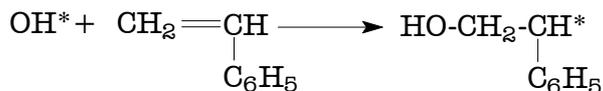
6.2 Radikalbildung durch Elektronenübertragung

Redoxsysteme werden polymerisationsaktive Radikale erzeugen, bekannt sind mehrere Systeme:

- Aus Redoxsysteme: Kombination von Elektronenabgebenden Substanzen Metallion z.B. Fe, Cu, Co (Übertragungsmetalle) mit Peroxiden oder anderen Oxidationsmitteln:



In Gegenwart eines Monomere startet das OH^* -Radikal die Polymerisation unter Ausbildung von Hydroxylendgruppen:



-Systeme aus Peroxiden und Aminen

Elektronenübergang in nichtwässrigen Medien mit hydrophoben Redoxkomponenten:
z.B. Induzierten thermischen Zerfall von Benzoylperoxide:

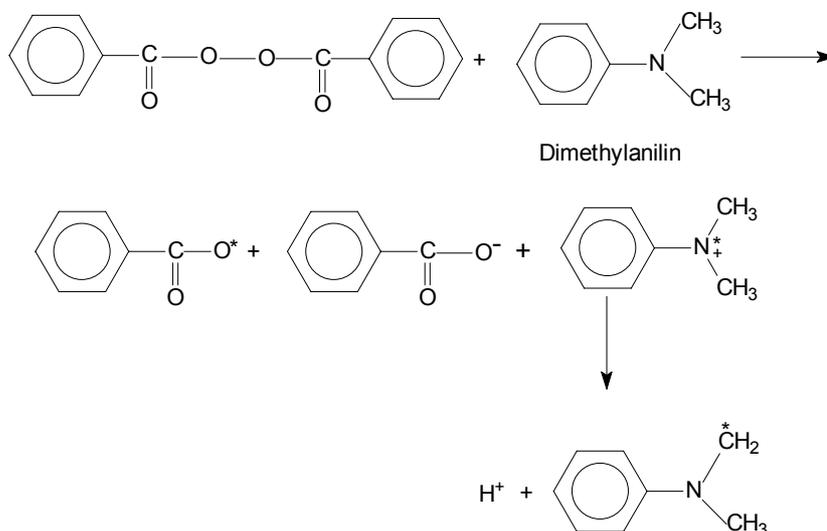


Abbildung 2: Induzierter Zerfall des Benzoylperoxides

Sie sind weniger sauerstoffempfindlich und werden deshalb häufig bei der Massepolymerisation angewendet und insbesondere bei Vernetzungsreaktionen.

Vorteil: Initiierung bei tiefen Temperaturen z.B. Copolymerisation Kautschuk aus Styrol und Butadiene bei 80°C.

Nachteile: Schwermetallspuren im Polymer erhöht die Oxydationsempfindlichkeit

Systeme aus Hydroperoxiden und Oxydationsmittel, Metallionen als Reduktionsmittel:

Beispiele: Hydroperoxide Zerfall induziert mit Fe(II) Salzen



$\text{M}^{(n+1)+}$ kann anschließend durch Hydroperoxide unter Bildung neuer Radikale reduziert werden:

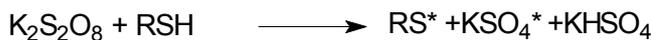


Mit Peroxiden als Oxidationsmittel ist eine solche Regeneration des Metallions nicht möglich, jedoch mit Reduktionsmitteln wie Glucose bzw. Glycerin wird z.B. durch Fe^{3+} zu Glucuronsäure autoxydiert.

Für Perester lautet die Reaktion:



System aus je einem Oxidations- und einem Reduktionsmittel, die zwei Radikale bilden:



Die letztgenannten Systeme erzeugen Radikale paarweise und weisen daher einen Käfigeffekt auf. Bei den ersten zwei genannten Systemen werden Radikale einzeln gebildet, d.h. wenn kein induzierter Zerfall eintritt, ist die Radikalausbeute $f=1$.

Redoxsysteme besitzen eine niedrige Aktivierungsenergie für die Radikalbildung (42KJ/mol), daher sind sie für Polymerisationen bei tiefen Temperaturen gut geeignet.

7 Initiator Zerfall

Radikalische Polymerisationsinitiatoren sind Verbindungen, die durch Zuführen thermischer Energie leicht homolytisch gespalten werden. Geeignete Stoffklassen sind unter andere Diazoniumverbindungen oder Peroxide, am häufigsten werden Initiatoren die Peroxidgruppen enthalten benutzt, der Primärschritt ist hierbei der Initiatorzerfall durch die homolytische Spaltung der Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung. Die entstehenden Radikale werden zum Teil rekombinieren, größtenteils aber direkt mit einer Vinylverbindung reagieren und die Polymerisation einleiten. Radikalische Polymerisation werden also durch Radikale ausgelöst und durch wachsende Radikale weitergeführt, die Startreaktion einer radikalischen Polymerisation besteht in der Anlagerung eines der gebildeten Primärradikal an einem Monomermolekül. Durch diesen Vorgang wird der Initiator verbraucht. Er ist also definitionsgemäß kein Katalysator, da Katalysatoren eine Reaktion nur beschleunigen, ohne dabei selbst verbraucht zu werden.

Die Art der initiierenden Spezies hängt dabei von der Struktur des Ausgangsmoleküls ab. Da die Initiatorfragmente meist als Endgruppen in Polymermoleküle eingebaut werden, ist ein Einfluß auf die Polymereigenschaften (z.B. thermische Stabilität und Lichtempfindlichkeit) denkbar. Häufig wird das primär gebildete Radikal direkt an das Monomer sich lagern und wird somit zur Endgruppe einer Polymerkette, anders Fall wird der Initiator die Radikalkettenreaktion bevorzugt durch Radikalübertragung auf eines der Monomermoleküle starten dabei ist es nicht mehr möglich Fragmente des Initiators durch eine Endgruppenanalyse nachzuweisen.

Zum Beispiel bei Verwendung von Pinakol⁶⁴:

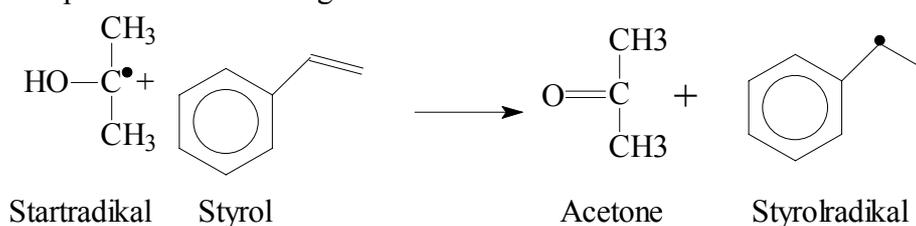


Abbildung 3: Initiierungsreaktion des Styrols mit Pinakol.

Die Initiatoreffektivität kann auch durch die Bildung von reaktionsträgen Radikalen, die einer höheren Lebensdauer einer höheren Wahrscheinlichkeit zur Kombination besitzen, erniedrigt werden. Somit ist die Kenntnis des Zerfallsmechanismus von erheblichem anwendungstechnischen Interesse. Beim Initiatorzerfall kann das gebildete Primärradikal aber auch Umlagerungsreaktion oder weitere Zerfallsreaktionen eingehen, z.B. beim Dibenzoylperoxid zerfällt in zwei Benzoyloxy-Radikale und in gewissen Lösungsmittel kommt es nach dem Primärzerfall zu einer weiteren Zerfallsreaktion, wobei bei Anwesenheit von Monomeren weiter unter CO_2 -Abspaltung von zwei Phenyl-Radikale, und damit wird die initiierende Komponente ein Phenylradikal⁶⁴. Durch welches Radikal die Reaktion initiiert wird, hängt von der Reaktionstemperatur, der Art des Monomeren und seiner Konzentration ab.

Die Initiierungsmechanismus mit Benzoylperoxid stellt sich wie folgend dar:

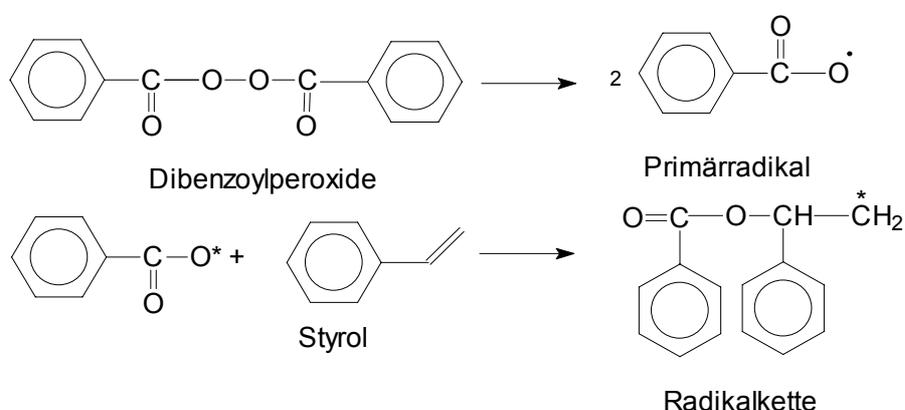


Abbildung 4: Initiierungsreaktion des Styrols mit Dibenzoylperoxid

Bei Polymerisationsreaktionen werden prinzipiell zwei Radikale gebildet, dies befinden sich kurz nach dem Zerfall noch sehr eng zusammen in einem „Käfig“ aus Monomermolekülen bzw. Polymereketten. Die Geschwindigkeit des Austritts aus diesem Käfig ist diffusionsbestimmt, und nicht jedes Radikal wird zwangsläufig zu einem Initiierungsschritt führen, da je nach Mobilität und Reaktivität werden die Radikale rekombinieren oder eine Polymerkettenreaktion starten.

Aus der Thermolyse einer Peroxidgruppierung werden prinzipiell zwei radikale entstehen, in Abhängigkeit von der chemischen Struktur des Initiator, können aber auch Nebenprodukte erhalten werden. Hierfür bietet die Analysen der Nebenprodukten der Thermolyse von Diacetylperoxiden. Dibenzoylperoxid wurde unter Rückfluß in Benzol gekocht, dabei wurde ein Spektrum an Nebenprodukten wurden erhalten:

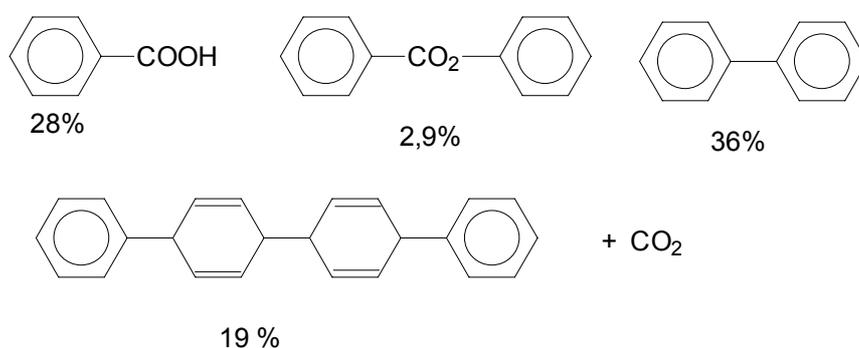


Abbildung 5: Nebenprodukte der Thermolyse von Dibenzoylperoxid⁶⁵

Das Radikalausbeutefaktor ist das Verhältnis der primär entstehenden Radikale zu den eine Polymerkette startenden Radikalen und wird als f bezeichnet. Ein Ausbeutefaktor von 1 wird immer erwartet, wenn aus sterischen Gründen die Primärradikale nicht rekombinieren können. Der Radikalausbeutefaktor wird von verschiedenen Parameter Beeinflußt, wie die Viskosität des Reaktionsmediums, die Molmassen und die Beweglichkeit der entstehenden Primärradikale wirken sich auf die Radikalausbeute⁶⁶ aus.

Bei Polymerreaktionen unterliegen die Reaktionsbedingungen ständigen Änderungen. Allein die Zunahme der Viskosität lässt zu vermuten, dass der Ausbeutefaktor zunehmend sinkt und in der Nähe des Glaseffektes (Geleffetes), aus Gründen der Unbeweglichkeit aller Komponenten in der Reaktionsmasse, gegen einen Wert von 0 anstrebt. Aufgrund dieser Überlegungen muss der Ausbeutefaktor in Literaturangaben kritisch betrachtet werden. Es wird angenommen, dass dieser Faktor linear mit der Temperatur zunimmt, obwohl gerade sein Wert auch durch die Temperatur maßgebend beeinflusst werden kann. Eine vereinfachte Annahme ist sicher nicht korrekt Auch pauschale Aussagen, die einem bestimmten Peroxid auch einen festen Ausbeutefaktor zuweisen, sollten überdacht werden. Oft berühren sich die Bestimmungen

schon deshalb problematisch ist, weil auch die Initiatorzerfallskonstante von der unmittelbaren Umgebung abhängt und der Ausbeutefaktor bei reaktionskinetischen Beschreibungen immer als Produkt mit der Zerfallskonstante auftritt. Zu selten wird auch die Abhängigkeit der Zerfallskonstanten des Initiators vom umgebenden Medium beachtet. Dibenzoylperoxid ist z.B. bei einer Temperatur von 80°C nach 60 min in Tetrachlorkohlenstoff zu 13%, in Benzol zu 16%, in Cyclohexan zu 51% und in Dioxan zu 82% zerfallen⁶⁷ Dieser Lösungsmittelleffekt wird durch einen „induzierten Zerfall“ hervorgerufen. Es ist wahrscheinlich, dass das Lösungsmittel dabei Radikale „transportiert“ und einen weiteren Zerfall des Initiators bewirkt. Bei dem durch Butylether induzierten Zerfall von Dibenzoylperoxid wird der folgende Mechanismus angenommen:

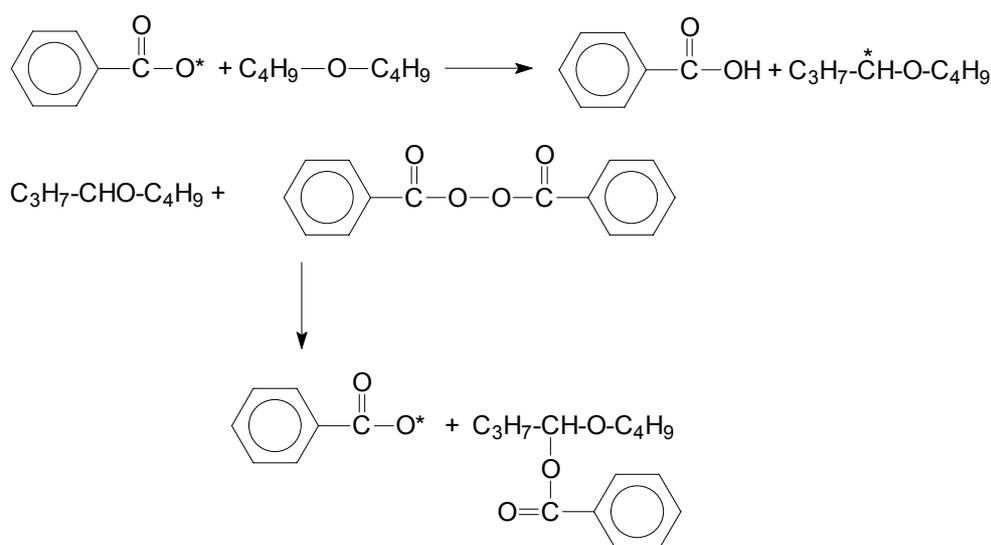


Abbildung 6: Induzierter Zerfall von Dibenzoylperoxid in Butylether

Da sich für den Initiator während einer Polymerisation das „Lösungsmittel“ ändert, ist es möglich, dass auch diese Systeme nicht frei von solchen Einflüssen sind. Betrachtet man den Zerfallsmechanismus aus Abb.4, so wird nicht nur die Zerfallsgeschwindigkeitskonstante des Peroxids erhöht, sondern wird der Ausbeutefaktor erniedrigt, da mit dieser Reaktion wird der Initiator über einen weiteren Reaktionsweg verbraucht. Bei der Polymerisation von Styrol wird der induzierte Zerfall auch in Verbindung mit einem Kombinationsabbruch betrachtet, die entstehenden Produkte sind identisch. In beiden Fällen wird ein Ester gebildet und die Anteile der verschiedenen Mechanismen an der Produktbildung sind daher nicht bestimmbar.

Die Einstellung einer stationären Radikalkonzentration, wie in allgemein für geringen Umsätze bei einer Polymerisation der Fall ist. Der Einfluss des induzierten Zerfalls wird durch die Reaktivität der sich in der Lösung befindenden Radikale bestimmt⁶⁸. Der Anteil der Initiatorradikale an der Gesamtradikalkonzentration in der Lösung, ist aber bei der Styrolpolymerisation gering. Nachdem sich eine stationäre Radikalkonzentration eingestellt hat, liegen damit wachsende Makroradikale vor, denen wird auch eine Reaktivität zugeschrieben. Deshalb sollte die Reaktivität der Radikale nur in geringem Maß vom Umsatz abhängen.

Ketten , Abbruch und Übertragung:

Bei einer radikalischen Polymerisation ist die Bruttogeschwindigkeit vom Initiator stark abhängig im Gegenzug ist die Geschwindigkeit des Kettenwachstums von Monomer abhängig, sie wird für ein bestimmtes Monomer und unter definierten Reaktionsbedingungen zu verschiedenen Initiatoren übertragen. Die Einzelgeschwindigkeiten der Elementarreaktionen werden vom Monomeren bestimmt, z.B. der Kettenabbruch ist weniger von der Art des Initiators als von der Gesamtradikalkonzentration abhängig, Den Kombinationsabbruch als auch für den Disproportionierungsabbruch widerspricht dieser Vorstellung nicht, da Die Kettenübertragungsgeschwindigkeit ist schließlich durch das Monomere und die Radikalreaktivität der wachsenden Ketten geprägt. Das gilt sowohl für den Abbruch durch ein Initiatorradikal, da bei Reaktionsreaktionen von Radikalen ist die benötigte Aktivierungsenergie so gering, dass die Abbruchkonstanten gleich sind, sie sind durch die molekulare Diffusion der einzelnen Radikalmoleküle bestimmt, die kaum Unterschiede der Diffusionskoeffizienten haben.

Über der Diffusionskontrolle radikalischer Polymerisationen, bei geringeren Umsätze, herrscht keine Einigkeit hingegen darüber, da die Mechanismen der entscheidenden Teilschritte noch kontrovers diskutiert werden. Nach Bubak et al.⁶⁹ wird die eine in kondensierter Phase ablaufende Polymerisation in zwei Teilschritte zerlegt, wobei der erste Schritt durch der Annäherung der Reaktanten durch Diffusion wird. Der zweite Schritt ist der sogenannte „Reaktionsschritt“, dazu müssen die reagierenden Komponenten über die Barriere der Aktivierungsenergie gehoben werden. In Analogie zum Kirchhoffschen setzt sich die Gesamtgeschwindigkeitskonstante aus einer physikalische Geschwindigkeitskonstante der Diffusion aus einer Geschwindigkeitskonstante der chemischen Reaktion.

Die Gesamtgeschwindigkeitkonstante ist:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_{Diff}} + \frac{1}{k_{Chem}}$$

Bei niedrigen Umsätzen wird der Gesamtreaktion durch dem Kettenwachstum vom chemischen Teilschritt bestimmt ($k_{diff} \gg k_{chem}$). Bei steigendem Umsätzen wird die Diffusion immer mehr Einfluß bekommen, so dass eine Diffusionskontrolle vorliegt ($k_{Chem} \gg k_{Diff}$). Im Übergangsbereich von niedrigem zu hohem Umsatz, in dem ein Wechsel des bestimmenden Reaktionsschrittes stattfindet, wird der Einfluss beider Elementarschritte auf die Bruttowachstumskonstante zu berücksichtigen, bei den Abbruchreaktionen kann vereinfacht werden. Damit gilt immer $k_{chem} \gg k_{Diff}$, ist die Gesamtgeschwindigkeitskonstante wird gleich der physikalischen Teilschrittkonstanten ($k = k_{Diff}$).

8 Mechanismus und Kinetik der radikalischen Polymerisation

Im Vergleich zu den anderen Reaktionen unterscheiden sich die Radikalreaktionen als ablaufende Kettenreaktionen, sie werden durch Radikale ausgelöst und durch wachsende Monoradikale fortgepflanzt. Auslösende Radikale entstehen nur selten aus den Monomeren selbst (sog. Selbstinitiierte Polymerisation), weit häufiger jedoch thermisch, strahlungsschemisch oder elektrochemisch aus zugesetzten Initiatoren oder in Redoxreaktionen aus zugesetzten Initiatoren. Diese Initiatoren sind etwa Azoverbindungen, wie Azoisobutyronitril, (AIBN) oder Redoxinitiatoren, wie Fe^{2+} zu Fe^{3+} oder Peroxide, wie Benzoylperoxid (BPO) oder Kaliumperoxodisulfat (KPS). Nach der Startreaktion wird in der Wachstumsreaktion ein Monomermolekül (M) an ein Initiatorradikal addiert, hierbei geht der aktive radikalische Zustand auf das angelagerte Monomer (M^*) über. In einer Kettenreaktion werden Makroradikale (P^*) gebildet, indem ein Monomermolekül nach dem andern addiert wird. Diese Wachstumsreaktion weist üblicherweise eine kleinere Aktivierungsenergie als die Startreaktion auf, daher ist auch weniger temperaturabhängig als diese.

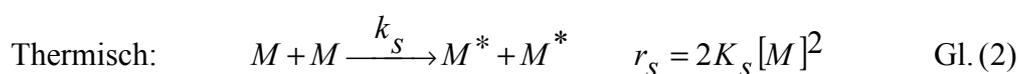
Die Radikalische Polymerisation in Substanz setzt sich aus folgenden Elementarreaktionen zusammen:

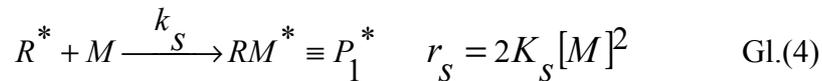
- Radikalbildung
- Kettenstart durch Reaktion mit Monomeren
- Kettenwachstum durch weiteres Anlagern von Monomeren
- Radikalübertragungen auf das Monomer
- Radikalübertragungen auf das Polymer
- Kettenabbruch durch Radikalkombination
- Kettenabbruch durch Disproportionierung
- Kettenabbruch durch Initiatorradikal

Die radikalische Polymerisation kann aus den folgenden Elementarreaktionen zerlegt werden:

- Initiierung:

Die Initiierung kann auf verschiedene Wege erzeugt werden:





Die erste Schritt der radikalische Polymerisation ist der Initiatorzerfall und Bildung von Auslösende Radikale. Die Radikale werden hier mit einem Symbol R^* gekennzeichnet sein, wobei der Stern das ungepaarte Elektron darstellen soll.

Beim Initiatorzerfall wird die Zerfallsgeschwindigkeit r_s der Konzentration der gelösten Initiatormoleküle proportional gefunden. Der Zerfall wird durch folgende Geschwindigkeitsgesetz beschrieben:

$$r_s = 2k_s[I]$$

Die Radikal Ausbeute wird so mit angegeben:

$$d[R^*]/dt = 2fk_s[I]$$

Die „2“ da wir angenommen hatten, dass aus einem Initiatormolekül zwei Radikale entstehen. Der Radikal-Ausbeute -Faktor f gibt an, wie viele Radikale effektiv sind und zur Polymerisation beitragen, Die Beziehung gilt natürlich nur wenn keine anderen Reaktionen die Zahl der Radikale beeinflussen.

• Startreaktion

Die entstehenden Radikale werden zum geringen Teil rekombinieren, größtenteils aber mit inaktiven Monomeren (z.B. Styrolmolekülen) reagieren: Die Radikale greifen Monomere M an und machen sie zu Monomerradikalen RM^* , die entstehenden Moleküle sind wiederum Radikale, wobei dieser erste Reaktionsschritt zwar für die Kinetik der Polymerisation mitentscheiden.



$$r_s = K_s [R^*][M] \quad \text{Gl. (7)}$$

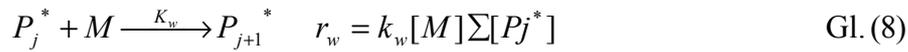
Die Startgeschwindigkeit r_s ist von der Konzentration der Initiatorradikale und der Monomer abhängig.

• Wachstumsreaktion

Die Wachstumsreaktion auch „propagation genannt“ ist die Reaktion, die zum Aufbau der Polymerkette führt. Dabei reagiert in jedem Wachstumsschritt das aktive radikalische Zent-

rum am Ende einer Polymerkette mit einem Monomermolekül zu einem um eine Einheit verlängerten Polymerradikal. In weiteren Wachstumsschritten können dann zusätzliche Monomermoleküle addiert werden.

Die Aktivierung von Doppelbindungen durch Radikale ist meist günstig, so dass der Wachstumsschritt ohne Schwierigkeiten ablaufen kann.



$$r_w = k_w[M][P^*] \quad \text{Gl. (9)}$$

$$\text{mit } \sum[P_j^*] = [P^*] \quad \text{Gl. (10)}$$

Zur Vereinfachung weiterer Berechnungen kann angenommen werden, dass die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_w unabhängig von der wachsenden Kette ist. Damit wird die Wachstumsgeschwindigkeit:

$$r_w = k_w[M][P^*] \quad \text{Gl. (11)}$$

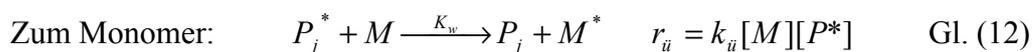
Das Kettenwachstum ist normalerweise schnell im Vergleich zur Radikalenbildung. Die Gesamtreaktion ist daher durch die Geschwindigkeit des Kettenstarts limitiert. Da beim Kettenwachstum keine neuen Radikale entstehen und keine verloren gehen.

Die Wachstumsgeschwindigkeit ist wenig temperaturabhängig. Die Aktivierung für Vinylmonomere: beträgt 20-30 KJ/mol. Radikalische Polymerisation ist deshalb auch bei tiefen Temperaturen möglich, wenn sich bei diesen Temperaturen Radikale erzeugen lassen (möglich mit Boralkylen und Photoinitiatoren).

Das Lösungsmittel hat wenig Einfluß auf die Wachstumsreaktion.

- Übertragungsreaktionen

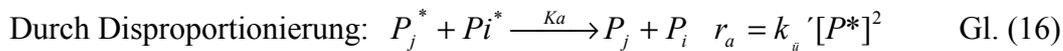
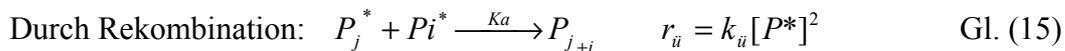
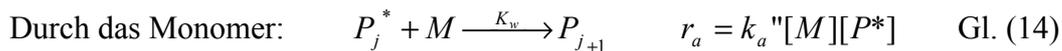
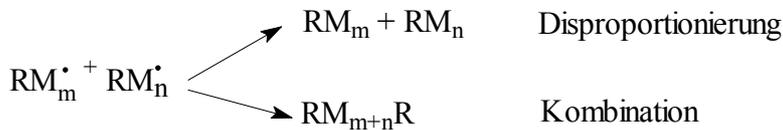
In der Wachstumsreaktion gehen Radikale weiteren Nebenreaktionen mit jedem im Ansatz vorhandenen Molekül: Lösungsmittel, Verunreinigungen, Initiatoren, Monomeren und Polymeren unter Bildung eines neuen Typs von radikal, das neu gebildete durch Übertragung Radikal muß nicht gleich aktiv sein wie das verschwundene.



Der Kettenübertragung auf Polymere führt zu Verzweigung und häufig zu Vernetzungen durch Rekombination wachsender Seitenketten, Um das zu vermeiden wird die Polymerisation in Lösungsmitteln geführt oder bis zu nicht hohen Umsätze z. B. die Copolymerisation von Styrol/Butadiene wird nur bis ~50-70% geführt

- **Abbruchreaktionen**

Kettenabbruch auch „termination“ genannt erfolgt durch Rekombination oder Disproportionierung zweier Radikale. Beide Möglichkeiten werden in dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_t zusammengefaßt.



Abbruchreaktionen sind dadurch gekennzeichnet, dass Kettenenden für die Polymerisation verloren gehen: Vernichtung des aktiven Zwischenprodukts unter Bildung inaktiver Endprodukte. Die wachsenden Makroradikale P^* können auch mit sich selbst oder mit anderen Radikalen (R^* , P_i^* , etc.) reagieren, diese Abbruchreaktionen sind dafür verantwortlich, dass die Konzentration aktiver Zentren stets niedrig liegt.

Bei dem Disproportionierungsabbruch wird ein Wasserstoffatom übertragen, es entsteht ein Makromolekül mit gesättigter und eins mit ungesättigter Endgruppe.

Die Kombination zweier reaktiver Polymerketten zu einer längeren Kette führt ebenfalls zum Verlust des reaktiven Kettenendes. Dabei können auch Primärradikale in Kombinationsreaktionen mit den Polymerketten reagieren.

Die Abbruchgeschwindigkeit ist mit

$$V_a = k_a [P^*]^2 \quad \text{Gl. (17)}$$

gegeben, wenn vorausgesetzt wird, dass auch k_a unabhängig von den Kettenlängen der kombinierenden Radikale ist.

Unter der Annahme, dass die Reaktion unabhängig von der Länge der jeweiligen Radikale ist, beträgt die Geschwindigkeit des Abbruchs

$$r_a = k_t [P^*]^2 \quad \text{Gl. (18)}$$

Die Änderung der Radikalkonzentration durch den Kettenabbruch wäre also

$$d[R^*]/dt = -2 k_t [M]^2 \quad \text{Gl. (19)}$$

In diesem Fall steht die „2“ da pro Reaktion zwei Radikale verschwinden. In der Praxis brechen noch andere Prozesse das Kettenwachstum ab.

Man kann davon ausgehen, dass das System während der Polymerisation im wesentlichen im Fließgleichgewicht ist. Nur direkt am Anfang und am Ende gibt es signifikante Abweichungen. Fließgleichgewicht heißt, dass sich die Konzentration von R^* nicht ändert:

$$d[R^*]/dt = 2 f k_s [I] - 2 k_t [M]^2 = 0 \quad \text{Gl. (20)}$$

Bemerkung: Voraussetzung nur war, dass die Gesamtzahl der Radikale konstant ist..

Die Geschwindigkeit, mit der die Ketten verlängert werden, ist gleich der Geschwindigkeit, mit der das Monomer verbraucht wird:

$$d[M]/dt = -k_w [M] [R^*] \quad \text{Gl. (21)}$$

Der Verbrauch von Monomeren ist damit die geeignete Größe, um den Verlauf der Kettenpolymerisation zu beschreiben. Einsetzen des Ausdruck von oben ergibt:

$$\frac{d[M]}{dt} = k_w \sqrt{\frac{f k_s}{k_t}} \frac{[M]}{[I]} \quad \text{Gl. (22)}$$

Die Abnahme der Monomerkonzentration ist also proportional zur Monomerkonzentration und Wurzel aus der Initiatorkonzentration.

Gewöhnlich erfolgt der Abbruch durch Rekombination, insbesondere bei Styrol und Methylmethacrylat für Temperaturen $< 60^\circ\text{C}$. oberhalb 60°C scheint bei MMA Disproportionierungsabbruch vorzuliegen. Letzter ist stärker von der Temperatur abhängig, da hier ein Wasserstoffatom abgetrennt werden muß, während für die Rekombination praktisch keine Aktivierungsenergie auf zuwenden ist.

Molmassenverteilungen:

Die entstehenden Ketten besitzen unterschiedlicher Kettenlänge. Daraus resultiert auch eine Verteilung in den Molmassen. Eine wichtige Größe zur Charakterisierung von Polymeren ist die Mittelwerte der Molmassenverteilungen. Je nach Art der Gewichtung lassen sich verschiedene Mittelwerte definieren.

Das Zahlenmittel der Molmasse M_n ist bezogen auf das zahlenmäßige Auftreten einer Polymerkette mit der Länge i :

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{i=K} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{i=K} N_i}$$

N_i entspricht der Anzahl der Teilchen mit der Kettenlänge i und M_i dem Molekulargewicht des Teilchens mit der Länge i .

Massenmittel M_w : gibt den Massenanteil oder den Massenbruch der Makromoleküle mit der Molmasse M_i in der Probe und ist gleich dem ersten Moment der w -gewichteten Molmassenverteilung:

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{i=K} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{i=K} N_i M_i}$$

Uneinheitlichkeit U : stellt ein Maß für die Breite einer Molmassenverteilung dar, U ist wie folgt definiert:

$$U = \frac{M_w}{M_n} - 1$$

Statt U kann auch die Polydispersität **PDI** benutzt werden:

Man spricht man von monodispers Bei einer Uneinheitlichkeit von $U = 0$ dh. $M_w/M_n = 1$, in diesem Falle sind alle Polymerketten gleich groß. Wenn der Quotient größer als eins ist, spricht man von Polydispersität.

8.1 Stationaritätsprinzip

Im Verlauf der Polymerisation Prozesses wird durch den Zerfall des Initiators neue Radikale geliefert und in Abbruchreaktionen werden sie wieder vernichtet. Im stationären Zustand ist eine Radikalkonzentration konstant. Das gilt sinnvoll für die Gesamtradikalkonzentration $[P^*]$ (stationärer Zustand 1. Art) als auch die individuelle Radikalkonzentration $[P_j^*]$ (stationärer Zustand 2. Art).

Die Radikalkonzentration Ändert sich gemäß der Gleichung

$$\frac{d[P^*]}{dt} = r_s - k_a [P]^2 \quad \text{mit} \quad r_s = \text{const} \quad \text{Gl. (22)}$$

Berücksichtigt man nur eine Abbruchreaktion durch Rekombination.

Daraus ergibt sich die Radikalkonzentration zur Zeit t

$$[P^*]_t = \frac{r_s}{(r_s k_a)^{0,5}} \tanh(\sqrt{r_s k_a} \cdot t) \quad \text{Gl. (23)}$$

Nach Bodenstein gilt im stationären Zustand

$$\frac{d[P^*]}{dt} = 0 \quad \text{Gl. (24)}$$

Und damit

$$[P^*]_{stat} = \left(\frac{r_s}{k_a} \right)^{0,5} \quad \text{Gl. (25)}$$

Im Stationären Zustand muß jedoch gelten

$$\frac{[P^*]_t}{[P^*]_{stat}} = 1 \quad \text{Gl. (26)}$$

d.h. es wird

$$\frac{[P^*]_t}{[P^*]_{stat}} = \tanh(\sqrt{r_s k_a} \cdot t) = 1 \quad \text{Gl. (27)}$$

Diese Gleichung ist bis auf 1% erfüllt für den Fall, dass

$$\sqrt{r_s k_a} \cdot t \geq 3 \quad \text{Gl. (28)}$$

Beispiel: Umsetzung von Styrol mit Azo-bis-isobutyronitril (AIBN).

Bei der Polymerisation von Styrol bei 50°C stehen etwa 50% der Radikale für die Polymerisation zur Verfügung ($f=0,5$), ein Teil der Radikale rekombiniert jedoch nach Ausstoß bevor die beiden Radikale auseinander diffundieren können. Die Radikale reagieren mit den Styrol-Monomeren, wobei die Doppelbindung geöffnet wird und das Kettenwachstum erfolgt durch Anlagerung weiterer Monomere an das Monomer- oder Polymerradikal.

dabei ergibt sich für:

$$f=0,5; k_s=2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ und } k_a=10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}. \quad \text{Gl. (29)}$$

mit $r_s=2fk_s[I]_0$; wird der stationäre Zustand nach 3s erreicht⁷⁰.

Der Kettenabbruch kann durch zwei Reaktionen erfolgen. Entweder reagieren zwei Polymerradikale miteinander, oder ein Wasserstoffatom wird von einer Kette auf die andere übertragen. In beiden Fällen entsteht wieder eine Doppelbindung. Die Geschwindigkeitskonstante für den Abbruch beträgt insgesamt etwa $6 \cdot 10^{-6} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Die mittlere Lebensdauer einer wachsenden Kette ist

$$\tau^* = \frac{\text{Konzentration wachsender Ketten}}{\text{Abbruchgeschwindigkeit}} = \frac{[P^*]}{r_a} = \frac{1}{k_a [P^*]} \quad \text{Gl. (30)}$$

wenn $r_a = K_a [P^*]^2$ gesetzt wird. Aus Gl(35) und (36) erhält man für Radikalkonzentration:

$$[P^*] = \left(\frac{2fk_z[I]}{K_a} \right)^{1/2} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ Mol/L} \quad \text{Gl. (31)}$$

und damit für die Lebensdauer einer wachsenden Kette in diesem Beispiel 1s. Allgemein liegen die Lebensdauern wachsender Ketten zwischen 0,1 und 10 s.

Die kinetische Kettenlänge γ ist ein Maß für die Effizienz der Polymerisation, sie gibt an, wie viel Monomere pro wirksamer Initiation verbraucht werden.

Setzt man $k_w = 250 \text{ L}/(\text{Mol} \cdot \text{s})$ und $[M] = 5 \text{ Mol/L}$ ein, erhält man

$$\gamma = \frac{r_{Br}}{K_a [P^*]^2} = \frac{k_w [P^*] [M]}{K_a [P^*]^2} = 1250 \quad \text{Gl. (32)}$$

8.2 Ideal Polymerisation

Für Umsätze $< 5\%$ kann man bei der radikalischen Polymerisation von einer idealen Polymerisation sprechen.

Annahme zur Entwicklung der Kinetik:

-Alle Reaktionen sind irreversibel.

-Monomeres wird nur durch die Wachstum verbraucht.

$$r_{Br} \approx r_w = -\frac{d[M]}{dt} = k_w[P^*][M] \quad \text{Gl.(33)}$$

$$k_w \neq f(\text{Molekulargewicht})$$

-Gültigkeit des Stationaritätsprinzips

$$\frac{d[P^*]}{dt} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{d[R_I]}{dt} = 0 \quad \text{Gl.(34)}$$

Es ist

- für die Initiatorradikale

$$\frac{d[R_I]}{dt} = 2fk_z[I] - k_s[R_I^*][M] = 0 \quad \text{Gl.(35)}$$

Die Zersetzung des Initiators ist langsam gegenüber der Anlagerung eines Monomeren an RI^* , daher ist die Zerfallsgeschwindigkeit bestimmender Schritt, und daher die Startgeschwindigkeit $d[RM^*]/dt = 2fk_z[I]$ gleich der Bildungsgeschwindigkeit von Radikalketten.

Für die Polymerradikale bei Abbruch durch gegenseitige Desaktivierung

$$\frac{d[P^*]}{dt} = k_s[R_I^*][M] - k_a[P]^2 = 0 \quad \text{Gl.(36)}$$

und damit wird

$$-\frac{d[M]}{dt} = r_{Br} = r_w = k_w \left(\frac{2fk_z}{k_a} \right)^{0.5} [M][I]^{0.5} \quad \text{Gl.(37)}$$

Die Proportionalität von r_{Br} zur Wurzel von $[I]$ ist eine direkte Folge der bimolekularen Natur der Abbruchreaktion bzw. nach Integration für konstante Initiatorkonzentration ($t < t_{5\%}$) wird:

$$\ln \left(\frac{[M]_0}{[M]} \right) = k_w \left(\frac{2fk_z}{k_a} \right)^{0.5} [I]_0^{0.5} t \quad \text{Gl.(38)}$$

Die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit ist also 1.Ordnung in M und 0,5.Ordnung in I. Man macht jedoch häufig die Beobachtung, dass r_{Br} mit zunehmender Initiatorkonzentration schwächer als mit der Wurzel aus $[I]_0$ steigt. Wahrscheinlich erfolgt ein zusätzlicher Abbruch durch Initiatorradikale (Primärradikalabbruch):



Die Aktivierungsenergien für bzw. die Wachstums- Abbruchreaktion liegen bei ca. 20 bzw. 12 kJ/mol, etwa zwischen 10^2 und $10^4 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, k_a zwischen 10^6 und $10^8 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Die Abbruchkonstanten sind viel grösser als die Wachstumskonstanten, trotzdem polymerisieren Monomere, weil die Monomerkonzentration mit 0,1 mol/l viel grösser als die Radikalkonzentration mit 10^{-7} - 10^{-9} mol/l sind⁷¹.

8.3 Nicht ideal Polymerisation

Bei hohen Umsätzen treten zusätzliche Effekte auf, die durch:

- dead end -Polymerisation
- den Geleffekt und
- den Glaseffekt erklärt werden

1) Dead end Polymerisation

Ist die Initiatorkonzentration nicht konstant, sondern gilt für eine Startreaktion nach Gl.(5)

$$[I] = [I]_0 \exp(-k_z t) \quad \text{Gl.(40)}$$

wird mit

$$r_{Br} = k_w (2fk_z / k_a)^{0.5} [M][I]^{0.5} \quad \text{Gl.(41)}$$

nach Integration

$$\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right) = 2k_w (2fk_z / k_a)^{0.5} [I]_0^{0.5} (1 - \exp(0.5k_z t)) \quad \text{Gl.(42)}$$

Wird der Initiator vor Beendigung der Polymerisation verbraucht, werden nicht alle Monomere polymerisieren.

Für $t \rightarrow \infty$ wird:

$$\ln(1-p) = 2k_w(2f/k_zk_a)^{0.5}[I]_0^{0.5} \quad \text{Gl.(43)}$$

$$p = ([M]_0 - [M])/[M]_0 \quad \text{Gl.(44)}$$

P ist der maximal erreichbare Umsatz an Monomeren.

Beispiel für eine dead end-Polymerisation:

Styrol in Masse⁷¹ mit AIBN bei 60°C

$$k_w = 260 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}, k_a = 1,2\cdot 10^8 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$f = 0,5 \quad k_z = 1,35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$[AIBN]_0 = 0,001 \text{ mol/l} \quad p = 33,5\%$$

$$[AIBN]_0 = 0,01 \text{ mol/l} \quad p = 72,5\%$$

$$[AIBN]_0 = 0,1 \text{ mol/l} \quad p = 98,3\%$$

Zwar nimmt mit hoher Initiatorkonzentration der Umsatz zu, gleichzeitig sinkt aber das mittlere Molekulargewicht.

8.3.1 Übertragungsreaktionen und mittlerer Polymergrad

Das Zahlmittel des Polymergrades ist gegeben durch das Verhältnis der Geschwindigkeit von Wachstumsreaktion zur Summe aller Abbruch- und Übertragungsreaktionen:

$$\bar{P}_n = \frac{r_w}{\sum r_a + \sum r_{\bar{u}}} \quad \text{oder} \quad \text{Gl.(45)}$$

$$\bar{P}_n = \frac{1+\lambda}{2} \cdot \frac{r_a}{r_w} + \sum \frac{r_{\bar{u}}}{r_w} \quad (\text{Mayo-Gleichung})$$

Wenn λ der Anteil der Disproportionierung am Abbruch ist.

Unter Berücksichtigung einer bimolekularen Abbruchsreaktion durch Rekombination sowie der Stationaritätsbedingung

$$r_a = r_s \quad \text{wird} \quad \text{Gl.(46)}$$

$$\frac{1}{Pn} = \frac{r_a}{2 \cdot r_w} + \frac{r_{\bar{u},M} + r_{\bar{u},L} + r_{\bar{u},I} + r_{\bar{u},P} + r_{\bar{u},R}}{r_w} \quad \text{Gl.(47)}$$

$$\frac{1}{Pn} = \frac{r_a}{2 \cdot r_w} + \frac{[P^*](k_{\bar{u},M}[M] + k_{\bar{u},L}[L] + k_{\bar{u},I}[I] + k_{\bar{u},P}[P] + k_{\bar{u},R}[R])}{r_w} \quad \text{Gl.(48)}$$

$$r_w = k_w[P^*][M] \quad \text{und für} \quad r_a = k_a[P^*]^2 = k_a \left(\frac{r_w}{k_w[M]} \right)^2 \quad \text{Gl.(49)}$$

Nimmt man für r_w im einfachsten Fall an, wird:

$$\frac{1}{Pn} = \frac{k_a r_w}{2 \cdot (k_w[M])^2} + C_M + C_L \frac{[L]}{[M]} + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_P \frac{[P]}{[M]} + C_R \frac{[R]}{[M]} \quad \text{Gl.(50)}$$

$$C_i = \text{Übertragungskons tan ten} = \frac{k_{\bar{u},i}}{k_w} \quad \text{Gl.(51)}$$

d.h. \overline{Pn} nimmt mit zunehmendem Anteil der Übertragungsreaktionen mehr ab.

Beispiele für Übertragungskonstanten⁷²:

Cm,Styrol.	60°C	6·10 ⁻⁵	
CM,Vinylacetat.		18,8·10 ⁻⁵	
CL, Styrol,		1,2·10 ⁻⁵	(Toluol)
		0,2·10 ⁻⁵	(Benzol)
		1000·10 ⁻⁵	(Tetrachlorkohlenstoff)
		136000·10 ⁻⁵	(Tetrabromkohlenstoff)
Cl,Styrol,	60°C	0,035	(t-Butylhydroperoxid)
	70°C	0	(AIBN)
Cpoly,Styrol	60°C	2·10 ⁻⁴	

Abbildung 7: Übertragungskonstanten einige Monomeren.

Regler sind Substanzen mit sehr hoher Übertragungskontante C_R . Man kann C_R besonders leicht aus den Umsätzen an Regler und Monomer ermitteln:

z.B. Übertragung⁷³ von Monomer-, Dimer- und polymerradikalen auf CCl_4 unter Bildung von CCl_3^*

C_R , Styrol, 76°C = 0,0006 (Monomer)

C_R , Styrol, 76°C = 0,0025 (Dimer)

C_R , Styrol, 76°C = 0,012 (Polymer)

In vielen Fällen wird bei Übertragungsreaktionen ein H-Atom vom Regler abstrahiert, so das phenolische H beim Phenol und das H vom Mercaptan (SH-Bindung gegenüber CH-Bindung schwächer), den am meisten verwendeten Regeln, z.B. Dodecylmercaptan, bei Carbonsäuren jedoch ein α -C-Atom von Halogenen werden Halogenatome abstrahiert.

8.3.2 Einfluß der Temperatur auf die Polymerisationsgeschwindigkeit und den Polymerisationsgrad

Nach Gl.37 ist die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit proportional zu $k_w(k_z/k_a)^{0,5}$, so dass die Bruttoaktivierungsenergie wird

$$E_{Br} = 1/2E_z + E_w - 1/2E_a \quad \text{Gl.(52)}$$

E_{Br} liegt in der Regel in der Größenordnung von 85-150 KJ/Mol, da für E_z 120-150 KJ/mol, für E_w 20-40 KJ/Mol und für E_a 8-20 KJ/Mol gefunden werden. Für den Primärschritt ist die Aktivierungsenergie wesentlich höher als für die folgenden Wachstumsschritte, daher starke Zunahme des Initiatorzerfalls mit der Temperatur und damit starke Zunahme der Konzentration der aktiven Polymeren. Die Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt daher mit der Temperatur zu.

Der Polymerisationsgrad \overline{Pn} ist nach Gl. 37 und proportional zu $k_w(k_z/k_a)^{0,5}$. Daraus resultiert der Energieterm

$$E_{pn} = E_w - 0,5(E_z + E_a) \quad \text{Gl.(53)}$$

Er ist auch bei thermischen Polymerisation meist negativ, und beträgt gewöhnlich -60KJ/Mol, d.h. mit steigender Temperatur nimmt der Polymerisationsgrad ab. Nur bei photochemischen Reaktionen, bei denen E_z null ist, ist die Aktivierungsenergie schwach positiv (20KJ/Mol), was zu einer geringen Zunahme von \overline{Pn} mit der Temperatur führt.

9 Organische Peroxide

Ein organisches Peroxid ist eine Verbindung, die Kohlenstoff und zumindest eine Sauerstoff-Sauerstoff Bindung im Molekül enthält. Peroxide sind Zwischenstufen bei der Luftoxidation von Naturstoffen wie auch von synthetischen Produkten. Sie sind involviert in der Bildung des ranzigen Aromas von natürlichen Fetten, im Verlust der Aktivität bestimmter Vitamine und in der Vorpolymerisation von olefinischen Monomeren. Einige Peroxide sind milde oder starke Explosivstoffe. Allgemein wird die Bildung solcher unerwünschten Peroxidrückstände in natürlichen und synthetischen Materialien durch den Zusatz von Antioxidantien verhindert. Die erste Synthese eines organischen Peroxids war die Synthese von Benzoylperoxid, beschrieben durch Brodie⁷³ in 1858. Seitdem wurden viele verschiedene Peroxide isoliert und synthetisiert. Die früheste industrielle Verwendung organischer Peroxide begann im frühen 19. Jahrhundert, als man sich bewusst wurde, dass Benzoylperoxid ein effektives Bleichmittel für eßbare Öle (Lebensmittelöle) und Mehl ist. Doch es war während des zweiten Weltkrieges als die Anforderung für synthetische Gummi und Kunststoffe stieg und sich die Verwendung organischer Peroxide als Initiatoren in der Polymerisation sich zu entwickeln begann. Darauf wuchs die Chemie und die Geschichte der organischen Peroxide Seite an Seite mit der der synthetischen Polymere. Heute werden organische Peroxide hauptsächlich verwendet als Initiatoren und Vernetzer für synthetische Polymere sowie als Bleichmittel. Viele übersichts Artikel zu der Chemie und der Anwendung von organischen Peroxiden sind verfügbar^{74,75,76,77,78}.

9.1 Bifunktionelle Initiatoren

Bei der industriellen Produktion führt die Polymerisation unter Verwendung monofunktionalen Initiatoren zu unbefriedigend Raum-Zeit Ausbeuten, eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit wird durch Erhöhung der Temperatur bzw. der Initiatorkonzentration erreicht. Zwar nimmt mit hoher Initiatorkonzentration oder mit hoher Temperatur der Umsatz zu, gleichzeitig bewirken die beiden Möglichkeiten eine Absinken der molekularen Massen der erhaltenen Polymeren. Um diesen Molmassen-Reduzierung entgegen zuwirken, wurden Mischungen aus zwei Initiatoren oder auch Initiatoren mit zwei Peroxidengruppen die unabhängig voneinander mit der selben Geschwindigkeitskonstanten zerfallen verwendet. Da bifunktionellen Initiatoren gegenüber den monofunktionalen Initiatoren den Vorteile bieten gleichzeitig hohe mittlere Molmassen und enge Molmassenverteilungen zu ermöglichen und hohe Umsätze des Monomeren zu gewährleisten.

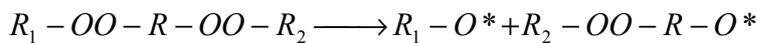
Beim Zerfall eines herkömmlichen monofunktionalen Initiators wie Benzoylperoxid oder AIBN entstehen zwei Monoradikale. Im Gegensatz dazu entstehen beim Zerfall eines bifunktionellen Initiators ein reines Monoradikal und ein Radikal mit noch intakten Peroxidegruppe. Das reine Monoradikal wird an einer Seite wachsen. Das Monoradikal mit noch reaktionsfähiger Zerfallsgruppe wird, nachdem es einseitig verlängert wurde, die Möglichkeit haben,

noch ein weiteren Zerfall einzugehen und im gegengesetzter Richtung zu expandieren.

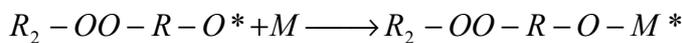
Das Vorhandensein von zwei Peroxidgruppen in einem bifunktionellen Initiator-Molekül führt zu einer recht komplizierten Reaktionskinetik. Das Verhalten des Radikals mit intakter Peroxidgruppe macht die Kinetik noch komplizierter, in dem die wachsende Kette mit intakten Peroxidgruppe, sowie die tote Polymerkette⁷⁹ mit vorhanden Peroxidegruppen im Verlauf der Polymerisation zu Reinitiation beitragen können.

Der Mechanismus wird durch folgende Reaktionen dargestellt⁸⁰:

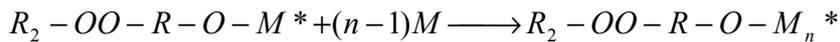
Primärzerfall:



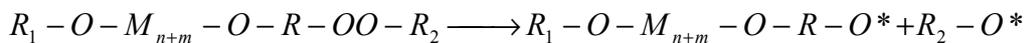
Initiation:



Wachstum:



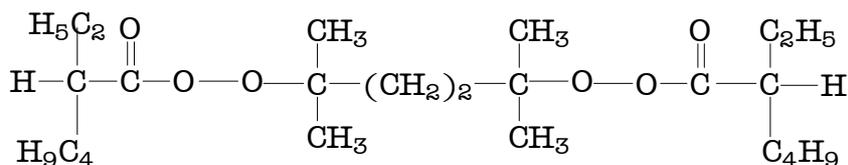
Reinitiation:



9.2 Symmetrisch bifunktioneller Initiator

Die bifunktionelle Initiatoren können symmetrisch oder unsymmetrisch sein, ein symmetrisch bifunktioneller Initiator besitzt eine Spiegelebene im Zentrum des Moleküls und dadurch haben die beiden Peroxidgruppen im intakten Molekül dieselbe Zerfallsgeschwindigkeitskonstante. Allerdings wird nach dem Primärzerfall (Zerfall der ersten Peroxydgruppe) des Initiators ein Initiatorradikal mit einer noch Peroxidgruppe gebildet. Der Einfluß der chemischen Umgebung des freien Elektrons kann eine Wirkung auf seine Zerfallsgeschwindigkeit haben.

9.2.1 Symmetrisch bifunktioneller Initiator mit einer Zerfallsgeschwindigkeitskonstante



2,5-Dimethyl-2,5-bis(2-ethyl-hexanoyl-peroxy)-hexan (DHPEH).

2,5- Dimethyl-2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxid)-hexan ist ein symmetrischer, bifunktionseller Initiator, d.h. er besitzt eine Spiegelebene im Zentrum des Moleküls, was zwangsläufig dazu führen muß, dass beide Peroxydgruppen dieselbe Zerfallsgeschwindigkeitskonstante besitzen und ihre Zerfallsrate Temperatur unabhängig ist. Nach dem Zerfall der ersten Peroxidgruppe wird ein Initiatorradikal gebildet, das noch eine intakte Peroxidgruppe beinhaltet, wobei der Einfluß des freien Elektrons über vier Kohlenstoffatome hinweg zur nächsten Peroxidgruppe kaum der Zerfallskonstante der zweiten Peroxidgruppe hat. Da die Wachstumsgeschwindigkeit einer Radikalkette im Vergleich zur Zerfallsgeschwindigkeit der Peroxidgruppe sehr groß ist, werden deshalb vor dem Zerfall der zweiten Peroxidgruppe zumeist mehrere Moleküle des Monomeren angelagert. Auch ist es möglich, dass bis zum weiteren Zerfall die wachsende Radikalkette einer Abbruchreaktion unterliegt. In beiden Fällen beeinflusst das freie Radikal die Peroxidgruppe kaum. Dieses berechtigt die Annahme, dass der Primärzerfall des Initiatorsmoleküls kein Einfluß auf die noch verbleibende Peroxidgruppe im Molekül hat, da der Abstand zwischen der zweiten Peroxidgruppe und der freien Elektron am Kettenende sehr groß ist.

9.2.2 Symmetrisch bifunktionseller Initiator mit zwei verschiedenen Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten

Obwohl 1,1-Bis(tert-butylperoxy)-cyclohexan ein symmetrisch bifunktioneller Initiator und der Zerfall der beiden kann statistisch gleich angesehen werden, kommt es nach dem Primärzerfall des Initiators zur Ringöffnung und dabei wird die Umgebung der zweiten Peroxidgruppe derart sich verändert, dass der Zerfall der zweiten Peroxidgruppe dementsprechend durch eine zweite Zerfallsgeschwindigkeitskonstante beschrieben werden soll. Der Primärzerfall ist immer durch die selbe Zerfallsgeschwindigkeitskonstante zu beschreiben, der zweite Zerfall ist durch eine zweite Zerfallsgeschwindigkeitskonstante.

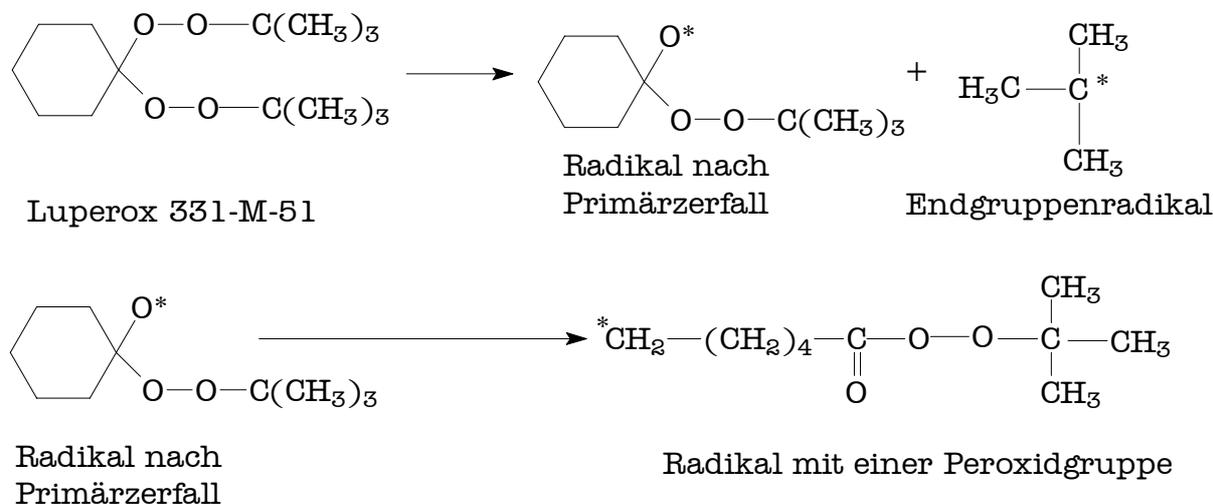
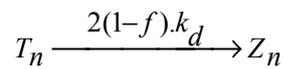
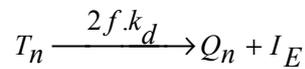
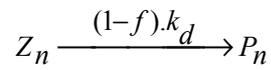
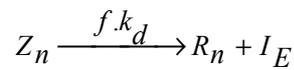
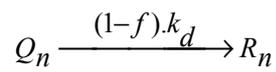
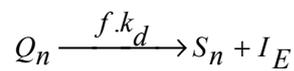
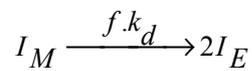
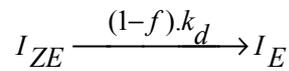
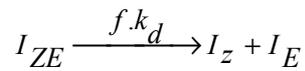
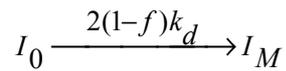
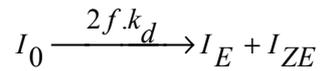


Abbildung 8: Zerfallsweg von 1,1-Bis(tert-butylperoxy)-cyclohexan (Luperox 331-M-50)

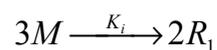
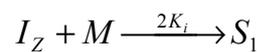
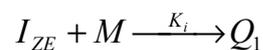
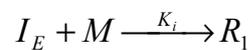
9.2.3 Elementarreaktionen eines symmetrischen Initiators

Beim aufstellung der einzelnen Elementarreaktionen der Styrolpolymerisation mit bifunktionellen Initiatoren⁸¹ wurde vorausgesetzt, dass der Abbruch der Radikalkette bevorzugt durch Kombination, der Abbruch durch Disproportionierung wird vernachlässigt und damit wird nicht berücksichtigt, auch Kettenübertragung auf das Polymer wird nicht aufgeführt.

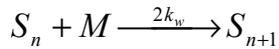
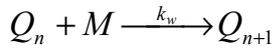
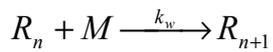
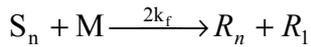
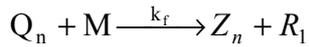
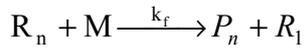
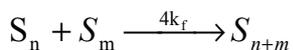
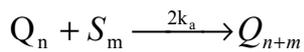
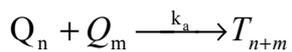
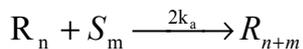
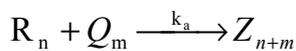
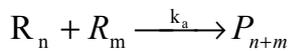
1. Zerfallsreaktionen:



2. Initiierungsreaktionen mit dem Monomer:



3. Kettenwachstumsreaktionen

4. Radikalübertragungsreaktionen auf das Monomer ($n \geq 1$)5. Radikalabbruchreaktionen auf das Monomer ($n, m \geq 1$)

Die einzelnen Symbole stehen für die auftretenden Molekül und Molekülenkettengruppen. Es sind:

I_0 : bifunktioneller Initiator

I_E : Radikal aus der Endgruppe des zerfallenen Initiators

I_{ZE} : Initiatorradikal mit einer intakten Peroxidgruppe

I_Z : Biradikal des zweifach zerfallenen Initiators

I_M : monofunktionelles Initiatorfragment

Q_n : wachsende Radikalkette mit einer intakten Peroxidgruppe

Z_n : Polymerkette mit einer intakten Peroxidgruppen

T_n : Polymerkette mit zwei intakten Peroxidgruppen

R_n : wachsende Radikalkette

S_n : wachsende biradikale Polymerkette

P_n : tote Polymerkette

M : Monomermolekül (Styrol, Methacrylat, etc.)

9.3 Unsymmetrisch bifunktioneller Initiator

Ein unsymmetrischer Initiator besitzt zwei verschiedenen Zerfallskonstanten, die beiden Peroxidgruppen haben die Möglichkeit den primären Zerfallsschritt einzugehen, wobei der Zerfall der Peroxidgruppe mit der größeren Zerfallskonstante bevorzugt ist. Der Zerfall der Peroxidgruppe mit der kleineren Zerfallskonstante wird nur in geringen Umfang vorkommen.

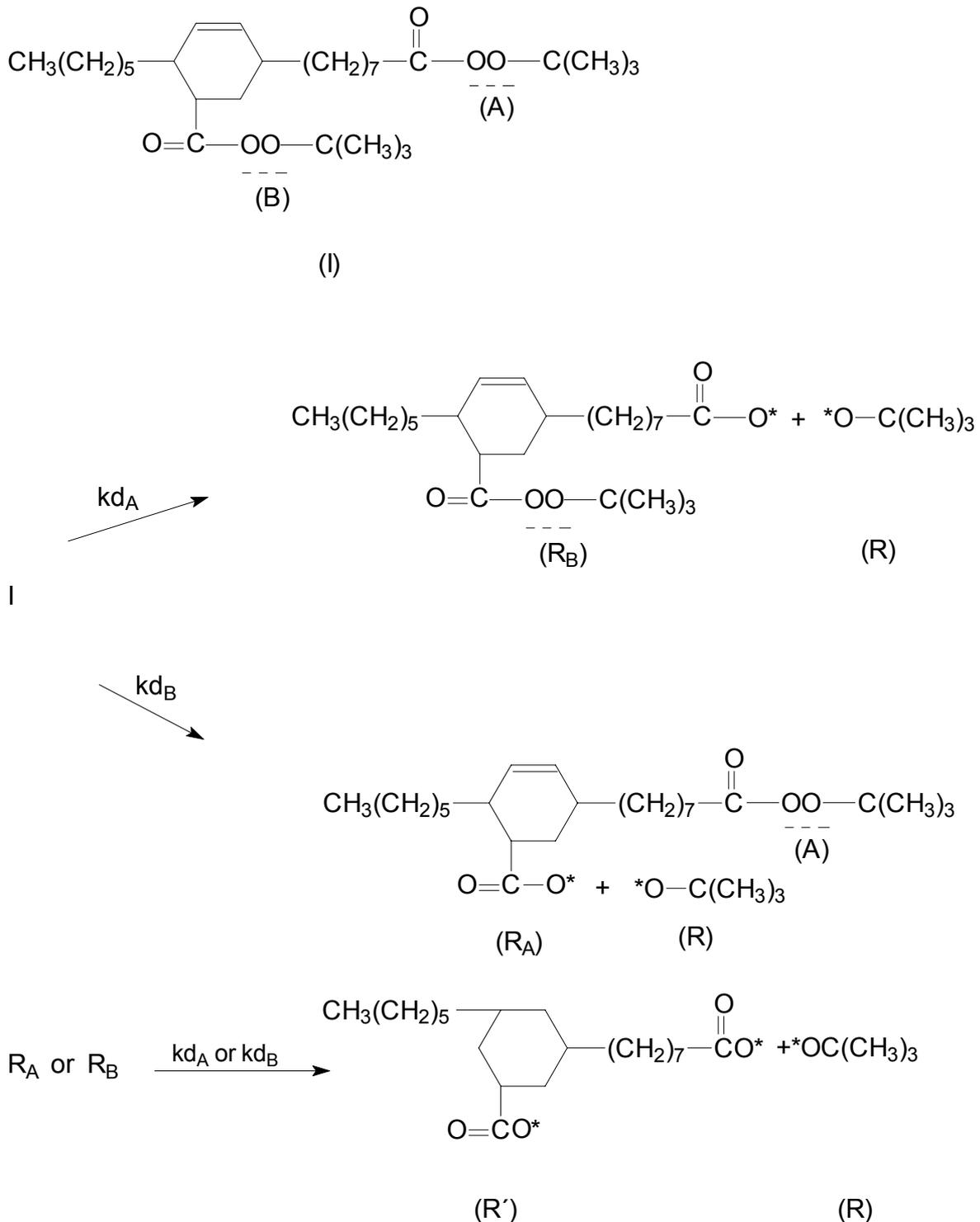


Abbildung 9: Zerfallsweg von 1,1-Bis(tert-butylperoxy)-cyclohexan⁸² (Luperox 331-M-50)

9.3.1 Kinetisches Modell für bifunktionelle Initiatoren

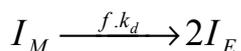
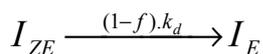
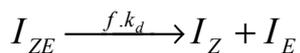
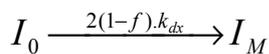
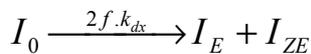
Das kinetische Modell für bifunktionelle Initiatoren setzt sich aus zwei Teilen zusammen, wobei die zu berücksichtigenden chemischen Elementarreaktionen zu einem Teil vom Monomeren und anderen Teil durch die Art des Initiators bestimmt wird. Um alle Elementarreaktionen des Initiatorzerfalls berücksichtigen zu können, ist es notwendig, seinen Zerfall zu kennen.

9.3.2 Elementarreaktionen eines unsymmetrischen Initiators mit zwei verschiedenen Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten.

In einem bifunktionellen Initiator mit zwei verschiedenen Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten bleibt die Zerfallsgeschwindigkeit der ersten Peroxidgruppe unverändert, Veränderungen treten nur für die Zerfallsreaktionen der Radikalkette mit noch intakter Peroxidgruppe auf. Beim Aufstellen der Elementarreaktionen wird das Zerfallverhalten des symmetrischen Initiators mit zwei verschiedenen Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten gegenüber dem „vollsymmetrischen Initiator“ auf einen Teil der Zerfallsreaktionen sich auswirken.

Die zu ändernden Initiatorzerfallsreaktionen stellen sich wie folgt dar:

Zerfallsreaktionen:



Hierbei ist k_{dx} die Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten für den Primärzerfall und k_d die Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten für den zweiten Zerfall.

Über Verwendung von bifunktionellen Initiatoren sind immer noch Meinungsverschiedenheiten die über ihren Vorteil und Nutzen, insbesondere ob der Polymerisation von Styrol, mit einem bifunktionellen gegenüber einem monofunktionellen Initiator einen Vorteil besitzt, und somit könnte die verbreitete Anwendung bei der Synthese von kommerzieller Produkte rechtfertigt. Ein Grund für diesen Meinungsverschiedenheiten ist die Verwendung von unterschiedlichen Maßstäben und unterschiedlicher theoretischer Ansätze, die bei der Beurteilung zu verschiedene Resultat führen. Deshalb werden im folgenden einige Arbeiten vorgestellt werden, die der Polymerisation mit bifunktionellen Initiatoren nachgegangen.

9.3.3 Modell von Y. Chiu, G. M. Carrat und D. S. Soong.

Soong nimmt an, dass die Diffusionskontrolle der Geschwindigkeitskonstanten der Elementarreaktionen vom Umsatz 0 an noch vorherrschend ist und erst im Verlauf der Polymerisation dominant zu werden beginnt⁸³. Seine Ableitung der mathematische Beziehung für die Abhängigkeit der Abbruchgeschwindigkeitskonstanten vom Umsatz basiert er auf die Stoßtheorie chemischer Reaktionen in Flüssigkeiten nach North⁸⁴.

Die Radikalkette mit bestimmter Radikalkonzentration wird in einem System betrachtet, sie ist an einem Ort fixiert und kann als Zentralradikal mit sich durch Diffusion nähernden Radikal ein Abbruch eingehen r_m gibt hierbei einen Abstand an, von dem an sämtliche Diffusionsprozesse beendet sind.

Im Volumen $r > r_m$ bis hin zu r_m findet außer durch Diffusion auch durch Kettenwachstum „Reaktionsdiffusion“ statt.

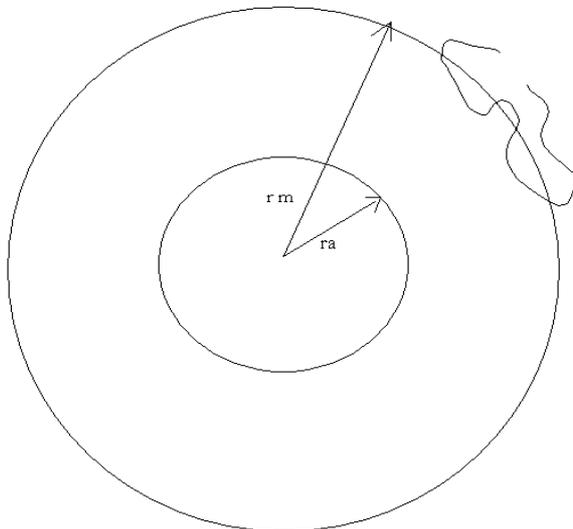


Abbildung 10: Schematische Darstellung zur Beschreibung des Abbruchprozesses zweier Radikale nach Soong.

Auf der Grundlage dieser Betrachtungen leiten Soong et al. eine Gleichung ab, welche die Abbruchgeschwindigkeitskonstante über den ganzen Umsatzbereich angibt:

$$\frac{1}{K_a} = \frac{1}{K_{a,0}} + \Phi_a \frac{\lambda_{.0}}{\exp\left(\frac{2,3 \cdot \phi \cdot M}{A + B \cdot \phi \cdot M}\right)}$$

Φ_a , ϕ_w , A und B sind die anzupassenden Parameter dieses Modell. Φ_a wird als die charakteristische Diffusionszeit der wachsenden Radikale aufgefasst werden. ϕ_w stellt die charakteristische Monomerdifusionszeit dar.

In dieser Gleichung ist Φ_M der Umsatzabhängige Volumenbruch des Monomeren;

$$\phi_{\cdot M} = \frac{1-X}{1+\varepsilon X}$$

und somit gilt für die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante:

$$\frac{1}{k_w} = \frac{1}{k_{w,0}} + \Theta_a \frac{\lambda_0}{\exp\left(\frac{2,3\Theta_M}{A+B\Theta_M}\right)}$$

9.3.4 Modellrechnungen von P. Wittmer

Wittmer⁸⁵ hat rein theoretisch die Styrolpolymerisation mit bifunktionellen Initiatoren im Vergleich zur Styrolpolymerisation mit monofunktionellen Initiatoren betrachtet. Als Vergleichsmaßstab zu monofunktionellen Initiatoren wählt er die Reaktionsgeschwindigkeit und die Molmassenverteilung. Die dabei gemachten Überlegungen gelten für die Polymerisation mit Kombinationsabbruch und ohne Kettenübertragung. Bei Polymerisation mit Disproportionierungsabbruch und oder stärkerer Kettenübertragung wird vorausgesetzt, dass die Unterschiede bei Verwendung beider Initiatorentypen erheblich geringer sind oder sogar verschwinden.

Wittmer hat bei seiner theoretische Betrachtung der Gesamtproblematik die Einzelprobleme zerlegt und sie nacheinander behandelt

Das Probleme umfasst zwei Einzelprobleme:

1. Berechnung der Verteilung der aus primär entstehenden Radikalen gebildeten Produkte. In dieser Betrachtung wurde die simultan stattfindende Polymerisation zunächst außer acht gelassen.
2. Berechnung der Verteilung des Polymerisationsgrades.

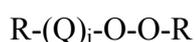
1) In einem Diperoxid [R-O-O-Q-O-O-R] werden die beiden Peroxidgruppen unabhängig voneinander zerfallen, die gebildeten Radikalen können mit einander kombinieren. Die Produkte können, brauchen aber nicht, Peroxidgruppen enthalten. Nach einer gewissen Abnahme der Menge des ursprünglich vorhandenen Initiators liegen drei homologe Reihen nebeneinander vor.

Die Initiatormoleküle werden somit geschrieben:

a) Moleküle mit zwei Peroxidgruppen



b) Moleküle mit einer Peroxidgruppe



c) Moleküle ohne Peroxidgruppe



er setzt voraus, dass die Peroxidgruppen in den Kombinationsprodukten eine unveränderte Zerfallsgeschwindigkeitskonstante besitzen, um aus den drei so erhaltenen homogen Serien deren Häufigkeiten zu berechnen:

$$N_{ti} = (2N_0 - A)^2 \frac{A^{i-1}}{(4N_0)^i}$$

$$N_{oi} = (2N_0 - A) \frac{A^i}{(4N_0)^i}$$

$$N_{di} = \frac{1}{4} \frac{A^{i+1}}{(4N_0)^i}$$

A ist die Anzahl aller Peroxidgruppen, die in einem Zeitintervall zerfallen sind.

N_0 ist die Zahl der Initiatormoleküle zu Beginn der Reaktion.

N_{ti} , N_{oi} und N_{di} sind die Anzahlen der Moleküle mit zwei, einer und ohne Peroxidgruppe, in die i Monomereinheiten eingebaut sind.

2) Während der Polymerisation werden Polymerketten individueller Längen gebildet. Diese sind wie unter Punkt 1 beschriebenen als Kombinationsprodukten eingebaut. Daraus berechnete Wittmer den mittleren Kopplungsgrade k als Funktion des Initiatorumsatzes q, indem er für die entstehenden Polymerketten eine Schlutz-Flory-Verteilung zwischen die individuellen R und Q oder Q und Q insertiert annahm. Nachdem er ein "gemischter" Kopplungsgrad eingeführt hat, war es möglich, die Verschiedenen Momente der Verteilung der Polymerisation und die mittleren Polymerisationsgraden zu berechnen. Hierbei stellt a einen Wahrscheinlichkeitsfaktor für die Anlagerung der Monomermoleküle dar.

Mit diesen Momentengleichungen können Zahlenmittel, Massenmittel und Polydispersionsindex berechnet werden:

$$\text{Zahlmittel: } \bar{P}_n = \frac{M_1}{M_0} = \frac{4}{(2-q)} \cdot \frac{1}{(-\ln \alpha)} = (\bar{P}_n)_0 \frac{2}{2-q}$$

$$\text{Massenmittel: } \bar{P}_w = \frac{M_2}{M_1} = \frac{6+q}{(2-q)} \cdot \frac{1}{(-\ln \alpha)} = (\bar{P}_w)_0 \frac{6+q}{6-3q}$$

$$\text{Dispersionsindex: } U = \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} = \frac{6+q}{4}$$

Bei der Ermittlung der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation zu erwartenden wird eine allgemein Ausdruck der freien radikalischen Polymerisation angenommen. Bei Ab-

wesenheit von Nebenreaktionen und unter idealen Bedingungen wird das Verhältnis zwischen Monomerumsatz X und Initiatorumsatz q ; (bei dead-end Polymerisationen) berechnet.

Bei der Analyse dieser Funktion wurde Wittmer klar, dass bei einer diskontinuierlichen Reaktion eine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit, ohne gleichzeitige Abnahme der Molmassen der gebildeten Polymeren, unerreichbar ist. Eine Erhöhung der Molmassen ohne Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit und eine breite Verteilung der molaren Massen sind praktisch ausgeschlossen. Die Voraussetzung hierfür wäre ein hoher Initiatorumsatz, der aber immer mit einer Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit und damit mit einer unerwünscht geringen Raum-Zeit-Ausbeute verbunden ist.

Darauf schließt Wittmer, dass bei radikalischen Polymerisation mit bifunktionellen Initiatoren eine Erhöhung des Polymerisationsgrades bei diskontinuierlicher Reaktion erst bei höheren Initiatorumsätzen erreicht werden kann. Dies wird aber stets mit einem starken Abfall des Absolutbetrages der Polymerisationsgeschwindigkeit erkauft.

9.3.5 Untersuchungen von M. A. Vallalobos, A. E. Hamielec und P. E. Wood

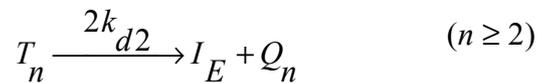
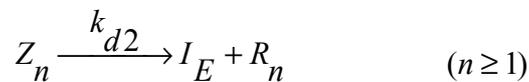
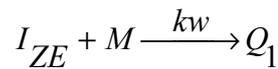
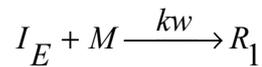
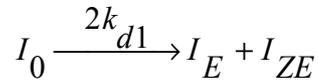
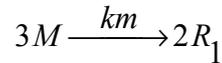
Im Jahre 1991 veröffentlichte die Arbeitsgruppe um Hamielec⁸⁶ die Ergebnisse aus der experimentellen Untersuchungen der Substanzpolymerisation von Styrol mit bifunktionellen Initiatoren und die aus Modellierung herangezogenen. Die Polymerisation wurde in Masse durchgeführt mit zwei bifunktionelle Initiatoren, als bifunktionelle Initiatoren wurden 2,5-Dimethyl-2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxid)-hexan und 1,1-Di(tert-butylperoxy)-cyclohexan verwendet. Die Polymerisation erfolgt in Glasampullen, sie wurden mit Styrol und Initiator abgefüllt und auf Reaktionstemperatur aufgeheizt nach definierten Reaktionszeiten wurden die Ampullen geöffnet und die Umsatz gravimetrische bestimmt.

Zur Modellierung der Kinetik wurden die gleichen Elementarreaktionen wie die bei der Polymerisation mit monofunktionellen Initiatoren bekannt sind verwendet. Sie werden modifiziert und auf die spezielle Problematik abgestimmt dabei kamen Gleichungen zur Anwendung unter der Annahme, dass bei der Polymerisation Biradikale nicht auftreten.

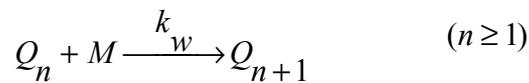
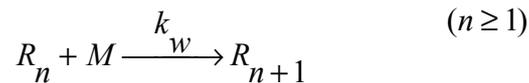
Bei der Polymerisation von Styrol benutzen Hamielec und Friis ein empirisch-mathematisches Modell wobei die Abbruchgeschwindigkeitskonstanten ist eine Funktion des Umsatze und für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante gilt die Abbruchreaktion.

Folgende chemischen Elementarreaktion wurde zur Beschreibung der Reaktion angenommen:

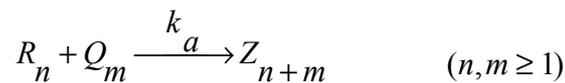
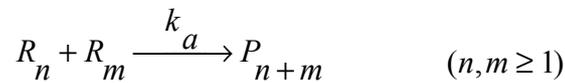
Thermische Initiierung:



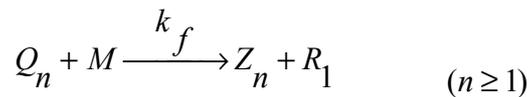
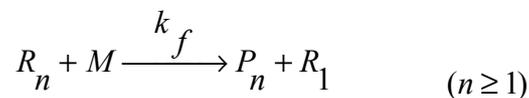
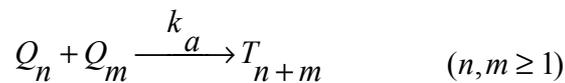
Wachstum:



Abbruch:



Übertragung auf Monomer:



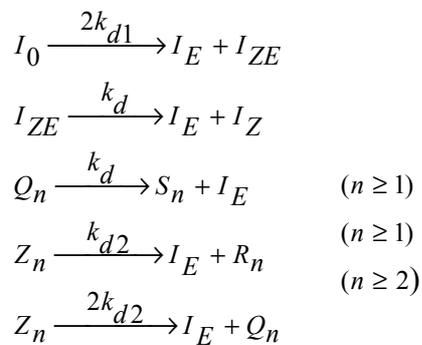
Mit Hilfe der Momentemethode wurden Differentialgleichungen entwickelt. Die „Theorie des freien Volumens“ ermöglichte die Beschreibung der diffusionskontrollierten Wachstums-Abbruchsschritte und unter diese Voraussetzungen war es ermöglicht die experimentellen Ergebnisse zu modellieren.

Aus dem aufgestellten Graphiken wurde den Autoren klar, dass simultan hohe Molmassen, große Polymerisationsgeschwindigkeiten und eine enge Molmassenverteilung bei Verwendung bifunktionellen Initiatoren erreicht werden können.

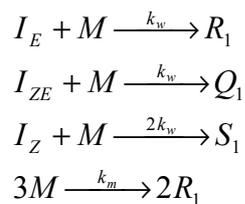
9.3.6 Untersuchungen von G. D. Lei, W. J. Yoon und K. Y. Choi

Choi und Mitarbeiter⁸⁷ haben 1987 ein allgemeines Modell zur Styrolpolymerisation mit symmetrischen bifunktionellen Initiatoren veröffentlicht. Im Jahre 1991 erschien ein weiterer Artikel, in dem das vorher gestellte Modell⁸⁸ aus Differentialgleichungssystem mit experimentellen Ergebnissen verglichen wird.

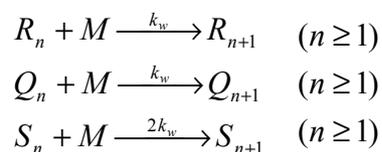
Zerfallreaktionen:



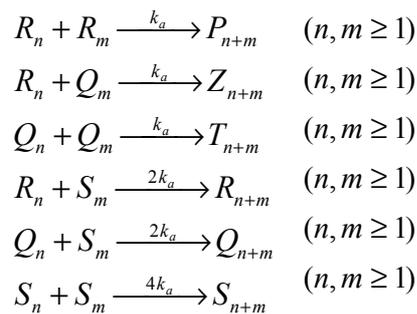
Chemische Initiierung:



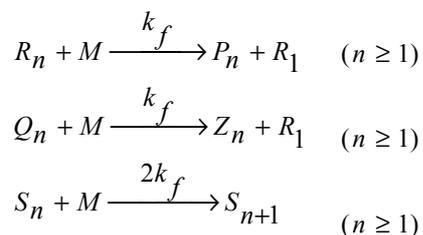
Wachstum:



Abbruch:



Übertragung auf Monomer:



Choi nimmt an, dass der Radikalausbeutefaktor lediglich beim Primärzerfall (Zerfall der ersten Peroxidgruppe) des Initiators einen von 1 verschiedenen Wert annimmt. Beim Zerfall der während der Reaktion entstehenden Molekülketten mit noch intakten Peroxidgruppen wird er deshalb nicht berücksichtigt und es gilt somit $f=1$. Der Momentenmethode ermöglicht ein gekoppelte Differentialgleichungssystem zu entwickeln und dabei wurde der Gelleffekt mit dem Friisschen Modell beschrieben.

Im zweiten Artikel wurden die experimentellen Ergebnisse der Styrolpolymerisation unter Verwendung des bifunktionellen Initiators 2,5-Dimethyl-2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxid)-hexan vorgestellt. Die Polymerisation verläuft gleich wie die von Hamielec beschriebenen Polymerisation. sein allgemein Modell wurde den experimentellen Befunden angepaßt.

Aus dem erhaltenen Diagrammen schließt die Arbeitsgruppe um Choi darauf, dass ein bifunktioneller Initiator gegenüber den monofunktionellen Initiatoren Vorteile bietet, da er gleichzeitig hohe Molmassen und enge Molmassenverteilungen ermöglichte und außerdem hohe Umsätze gewährleistet.

Nach der Anpassung der erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aus der Umsatz-Zeit-Kurven auf der Modellierung der Umsatz-Zeit-Kurven mit einem monofunktionellen Initiator und Bifunktionellen Initiator angewandt, war es leicht den symmetrischen bifunktionellen Initiator mit monofunktionellen Initiatoren zu vergleichen.

Unter die Voraussetzung, dass die Initiatoranfängskonzentration des monofunktionellen Initiators gegenüber der des bifunktionellen Initiators verdoppelt soll. Dieser Schritt trägt der Tatsa-

che Rechnung, dass ein Vergleich der Initiatoren nur dann sinnvoll ist, wenn die gleiche Peroxidgruppenanfangskonzentration gewählt wird. Der erhaltenen Zeit-Umsat-Kurven und Umsatz- mittleren Molmassen Kurven mit 2,5-Dimethyl-2,5-bis(2-ethylhexanoylperoxid)-hexan zeigten, dass eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit des monofunktionellen Initiators gegenüber dem bifunktionellen Initiator. Die wird auf die Anwesenheit der polymeren Initiatoren zurückgeführt, dies während der Reaktion aus den bifunktionllen Initiatoren gebildet werden.

9.4 Polymerperoxide

Im Gegenzug zur Klasse der monomeren Peroxide, die nur eine Peroxidbindung pro Molekül enthalten existiert jedoch noch eine andere Klasse von Materialien, den polymeren Peroxiden, die das polymere Gegenstück zu den monomeren Peroxiden umfaßt. Diese Verbindungen enthalten zwei oder mehrere Peroxid Bindungen pro Molekül. Es geht aus klar hervor, dass diese Klasse der Peroxide recht wenig untersucht ist.

Heute werden organische Peroxide hauptsächlich als Initiatoren und Vernetzung-reagentien für synthetische Polymere sowie als Bleichmittel verwendet. Viele Übersichtsartikel zu der Chemie und der Anwendung von organischen Peroxiden sind verfügbar.^{81,82,83,84,85} Polymere Peroxide sind eine bedeutende Verbindungsklasse. Es gibt zwei wichtige Gruppen dieser Materialien:

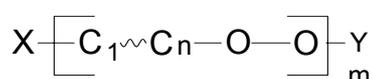
1. Jene, die durch Reaktion von Aldehyden und Ketonen mit oxidierenden Reagenziens wie z.B. Wasserstoffperoxid gebildet werden.
2. Jene, die aus Vinylmonomeren und Sauerstoff gebildet werden.

1) Polymereperoxide andere als aus Vinylmonomeren:

Diese polymeren Peroxide, wie schon erwähnt, werden aus Aldehyden, Ketonen etc. durch Reaktion mit Wasserstoffperoxid oder Alkalimetallperoxiden dargestellt Diese Materialien sind allgemein von niedrigerem Molekulargewicht, insbesondere im allgemeinen Oligomere. Sie werden jedoch als polymere Peroxide bezeichnet. Zu dieser Gruppe gehören Oligomere Peroxide an, wie z.B. das kommerzielle Methylketonperoxid, die hauptsächlich als Crosslinking oder Initiatorchemikalien benutzt werden.

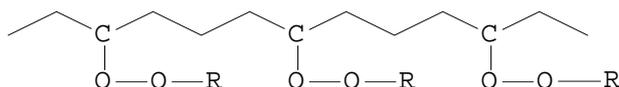
Sie lassen sich zwei Aufbauprinzipien diskutieren; die sich daraus ergebenden Möglichkeiten sind jedoch nicht durchweg realisiert:

A) alternierende Verknüpfung von Peroxy- und 1,n-Alkandiyl-Gruppen:

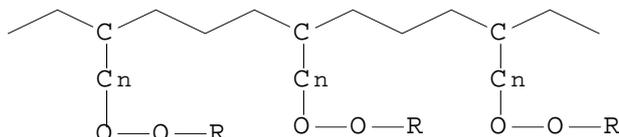


Dabei können zwischen den C_1 und C_n Ethandiyl-, Ethendiyl-, Ethindiyl oder Arendiyl-Gruppen stehen. Die Art der Endgruppen X und Y bleibt hierbei zunächst unberücksichtigt; sie ergibt sich aus der Herstellung. Sonderfälle sind entsprechende cyclische Verbindungen.

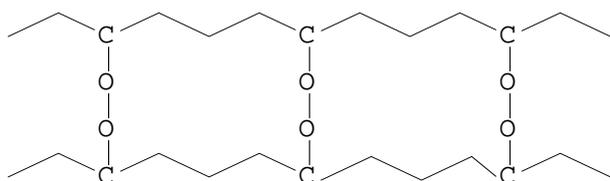
- B) Aufpropfen von Alkylperoxy-Gruppen auf eine Polymer-Kette, wobei es sich um ein Homo- oder ein Copolymer, u.U. auch um Heteroatomen handeln kann; die Abstände zwischen den Alkylperoxy-Gruppen können regelmäßig oder unregelmäßig sein:



- C) Die Alkylperoxy-Gruppen müssen dabei nicht direkt an der Polymerkette stehen, sondern können über weitere C-Atome an diese gebunden sein:



Weiterhin kann auch eine Vernetzung von Polymerketten über Peroxy-Gruppen erfolgen, im einfachsten Fall entsprechend:



Die geeigneten Methoden zur Herstellung von Oligomere Peroxide hängen zu meist von der zu herstellenden selbst. Es bestehen üblicherweise aus einer Vielzahl verschiedenen bifunktionelle Verbindungen die mit einander reagieren können und zu oligomere Peroxide führen. Für die Herstellung von Oligomere peroxide sind die folgenden Methoden bekannt bzw. erscheinen formell möglich:

1. Polymerisation von Dialkyperoxiden mit zusätzlicher C,C-Doppelbindung
2. Polykondensation von Bis-[hydroperoxy]-alkanen ,beispielsweise mit Diolen oder Di-halogenalkanen
3. Polykondensation von Hydroxy-oder Halogen-alkylhydroperoxiden
4. Substitution von beispielsweise Hydroxy-Gruppen oder Halogen-Atomen an der Po-

lymer-Kette bzw. in Hydroxyalkyl-oder Halogenalkyl-Seitenketten durch die Alkylperoxy-Gruppen

5. Addition von Alkylhydroperoxiden an C,C-Doppelbindungen in der Polymerkette

Oligoperoxide zählen zur multifunktionellen Initiatoren und Sensibilisatoren, welche in kinetischen einigermaßen übersichtlicher Weise den Start von Haupt-, Seiten- und Netzketten sowohl bei der initiierten thermischen wie auch bei der sensibilisierten photochemischen Polymerisation von olefinischen Monomeren auszulösen und zu beschleunigen imstande sind. Da bei dieser Klasse von Verbindungen haben die Chemische Konstitution, die Struktur und der Aktivsauerstoffgehalt eine entscheidende Einfluß auf die Initiator Effektivität und auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Polymeren.

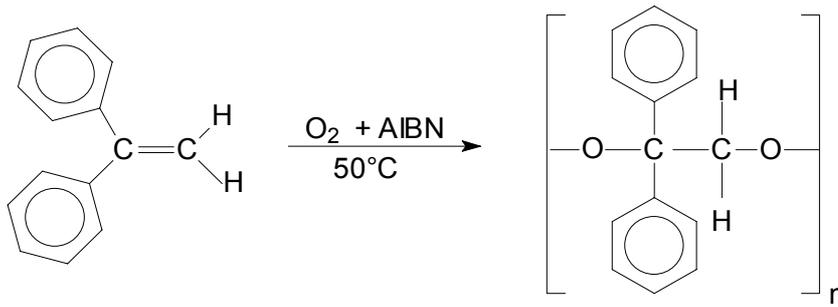
Sie werden Charakterisiert durch Angaben zur:

- die Stabilität des Peroxides
- die Wirksamkeit oder Effektivität der Initiation
- die Handhabungskosten

9.4.1 Polymere Peroxide aus Vinyl Monomeren

Zur polymere Peroxide aus Vinylmonomeren gehören eine kleine Zahl von Polyperoxiden an, die Copolymere sind, die aus Vinylmonomeren und Sauerstoff gebildet werden. Es gibt eine beachtliche Menge an Arbeiten auf diesem Gebiet während des Zeitraums 1945-65 unter Berücksichtigung/Hauptaugenmerk der zugrunde liegenden Mechanismen und der Kinetik zur Bildung dieses Typus von Polyperoxiden. Es gab einige wenige Beispiele in denen sie als Initiatoren bei der Vinyl-Polymerisation Verwendung fanden. Diese Gruppe von Polyperoxiden ist einheitlich in Sinne der Monomer-Sauerstoff Polymerisation.

Die erste Synthese eines polymeren Peroxids, dem 1,1-Diphenylethylen, wurde von Staudinger beschrieben. Während die Explosionen einiger organischer Verbindungen, die in der Industrie wiederkehrten, diskutiert wurden, beschreibt er die Bildung eines Polymeren Materialas durch die Luftoxidation von 1,1-diphenylethylen. Dieses Material explodiert bei c.a. 127 °C. Aus den Explosionsprodukten, nämlich Benzophenon und Formaldehyd, schloß Staudinger, das erste Mal in der Geschichte, dass sich ein polymeres Peroxid sich gebildet haben muß. Er sagt: "eine neuere Untersuchung dieses Peroxids ergab weiter, dass es nicht monomolekular sondern hochmolekular ist, wie übrigens auch andere Peroxide." Im folgenden Artikel beschreibt er die Autooxidation von 1,1-Diphenylethylen, und weißt dem resultierenden Polymer eine offenkettige Struktur zu, basierend auf den Abbauprodukten.



Bovey und Kolthoff berichten über der Emulsions-Copolymerisation von Styrol mit Sauerstoff unter Verwendung von Kalium Persulfate als Initiator. Es wurde postuliert, dass die Initiation und Absorption von Sauerstoff verläuft wie unten angegeben:

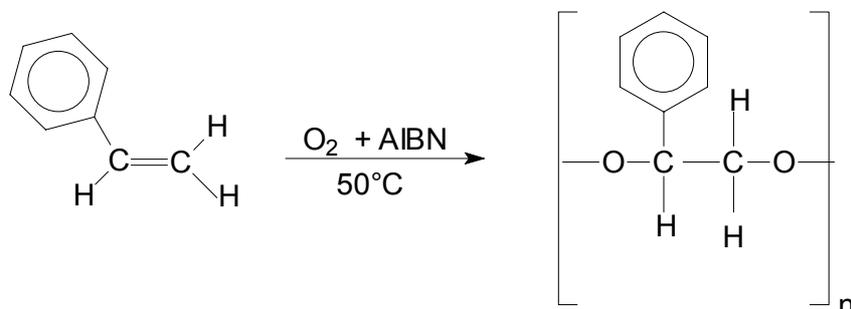
1. durch freies Radikal
2. durch Monomer Radikal
3. Peroxy Radikal MO_2^*

Für die erste Reaktion nimmt man an, dass sie langsam verläuft und damit geschwindigkeitsbestimmend, wogegen die zweite Reaktion als sehr schnell angenommen wird. Dieser Mechanismus erfordert die Unabhängigkeit der rate der Verbrauchsreaktion des Sauerstoffs vom Sauerstoffdruck. Der offensichtliche Fehler der Verbrauchsreaktion, nach exakt erster Ordnung, des Sauerstoffs, könnte begründet sein in dem relativ uneffektiven Mischen der Flüssigkeit mit der Gasphase -unter den Bedingungen des experimentellen; Das System besteht aus einem 2.4-Liter Reaktor aus Glas mit einer Kapazität von 160 ml, wird bei einer konstanter die Temperatur von $50 \pm 0,2^\circ\text{C}$ gehalten, um ein verbessertes und effizienteres Durchmischung des Reaktionsgemisches wurde mit 35 Umdrehungen/Minute rotiert. Die Autoren fanden, dass die Rate der Sauerstoffaufnahme unabhängig vom Sauerstoffdruck bis runter zu 100 mm ist und nur leicht unterhalb dieses Druckes abweicht. Sie fanden auch, dass die Sauerstoffaufnahme während der Induktionsperiode direkt proportional zu der Persulfatkonzentration im Wasser und gleichzeitig unabhängig von der Emulgatorkonzentration ist.

Aus den Studien über die Sauerstoffaufnahme während der Induktionsphase, fanden Bovey und Kolthoff, dass jedes durch Persulfat erzeugte Styrolradikal mit 20-30 Molekülen Sauerstoff und Styrol abreagiert. Somit ist Sauerstoff ein relativ schwacher Inhibitor für die Styrolpolymerisation, da ein Radikal mit 20-30 Sauerstoffmolekülen vor der Termination reagieren kann. Bessere Inhibitoren sind z.B. einige Chinone, bei dem jedes Inhibitormolekül in der Lage ist zwei Radikale abzufangen

Bei der Untersuchungen zur Natur der Produkte, die sich während der Induktionsperiode bei der Emulsionspolymerisation bilden. Stellt sich aus schnellen Schüttelexperimenten, während der Induktionsperiode, dass man eine kleine Menge einer alkoholunlöslichen Substanz isoliert wurde. Diese Substanz explodierte, wenn sie auf einem Spatel über einer kleinen Flamme

erhitzt wurde und sie schmolz bei 90°C - 120°C unter Bildung eines Gases. Aus den Sauerstoffaufnahme-Messungen und der Elementaranalyse des isolierten Polymers, wurde die Struktur des Polystyrolperoxids *PSP* ganz analog zu dem Peroxid aus 1,1-Diphenylethylen wie folgt beschrieben:



Es wurde herausgefunden, dass der größte Anteil des konsumierten Sauerstoffs sich im polymer befindet. Benzaldehyd und Formaldehyd wurde auch in kleineren Mengen gefunden. Bestätigung der Peroxid-, „natur“ des Polymers wurde durch polarographische Experimente des Polymers in einem Lösungsmittelgemisch Benzol-Ethanol-Wasser erhalten und dem Vergleich des Polarogramms mit einer bekannten Substanz wie tert.-butylhydroperoxid.

Seit diesen monomentalen Berichten, wurden eine Vielzahl von Polymeren Peroxiden beschrieben. Jedoch, jene, die gut studiert wurden, wie schon erwähnt, sind nur eine kleine Zahl und beinhalten Polyperoxide von Styrol, Inden, Butadien etc.

Die ersten Untersuchungen Kinetik der Copolymerisation von Styrol mit Sauerstoff wurden von Mayo und Miller²⁶ durchgeführt, Die radikalische Styrol-Sauerstoff Copolymerisation wurde in der Lösung unter Zusatz von α, α' Azobisbutyronitril AIBN als Starter untersucht. Die Natur und die Zusammensetzung des Copolymerisations Produktes ist von Sauerstoffdruck abhängig, da bei einem Sauerstoff von 0-100 mm Hg wurde ein Polyether Produkt erhalten, bei einem Sauerstoff von 100-760 mm Hg wird ein Polymerperoxide erhalten in dem das Verhältnis von Styrol zum Sauerstoff von Sauerstoffdruck abhängig ist, z.B. Bei einem Sauerstoffdruck von 5mm Hg beträgt das Verhältnis (Styrol/ Peroxide) ein Wert von 1,56 bei 760mm Hg ist es nur 1,005. Die Geschwindigkeit der Bildung von Polystyrolperoxid ist leicht von Sauerstoffdruck abhängig. Benzaldehyd und Formaldehyd werden als primär Produkt der oxidativen Polymerisation betrachtet, da sie am Anfang der Reaktion gebildet werden und sind deshalb keine Zerfallsprodukt des Polyperoxids.

Anhand Spektroskopisch²⁶ Untersuchungen des erhaltenen Polystyrolperoxids mittels IR-Absorption wurden Carbonyl- und Hydroxyd-Endgruppen in der Polymerperoxid.

-OH	bei 2,5 μ
-HCOCH	bei 5,57 μ
-CH ₂ -CO-C ₆ H ₅	bei 5,9 μ

Die Aufklärung der primäre Struktur des Polystyrolperoxids gelang durch die ¹³C-NMR und ¹H-NMR-Messungen⁸⁹. von equimolaren Polystyrolperoxid hergestellt bei einem Sauerstoff-

druck von 1 Atm mit einer Zusammensetzung von 50% Styrol und 50% Peroxide, und das Styrol-reiche Copolymer mit 55% Styrol bei einem Sauerstoffdruck von 0,02 Atm hergestellt ergaben, dass das Styrol-reiche Copolymer aus 9 mol % Ether-Einheiten sowie verschieden Polystyrol und Peroxide-Einheiten besteht. Das equimolare Polystyrolperoxide besteht aus 40 Styrol und 40 Peroxidgruppe und ist ein alternierendes Copolymer. Die Endgruppen Analyse zeigt, dass die Kettenende des Polyperoxides mit Variationen und Unregelmäßigkeit der Struktur aufzeichnet, am häufigsten treten Carbonylgruppen und Hydroperoxidgruppen auf.

Die Simultane Oxidation und Polymerisation war eine Thema von zahlreiche Untersuchungen welche in vor 50 Jahren zu Etablierung der oxidative Polymerisations ein unabhängig Bereich der Radikalischen Polymerisation. Untersuchung zur Sauerstoff Rolle bei der Radikalischen Polymerisation beginnt mit Lebedev⁹⁰ und Staudinger und wird weitergeführt von Medvedev, Bovey und Kolthoff, Barns, Schulz und Henrici, Mayo, und Kern. Die Erhaltung von Polymerperoxid aus Styrene und Methylacrylat und durch Struktur Aufklärung der Copolymer.

Der Mechanismus der oxidativen Copolymerisation von Vinylmonomeren nach Mayo lässt sich folgende zerlegen:

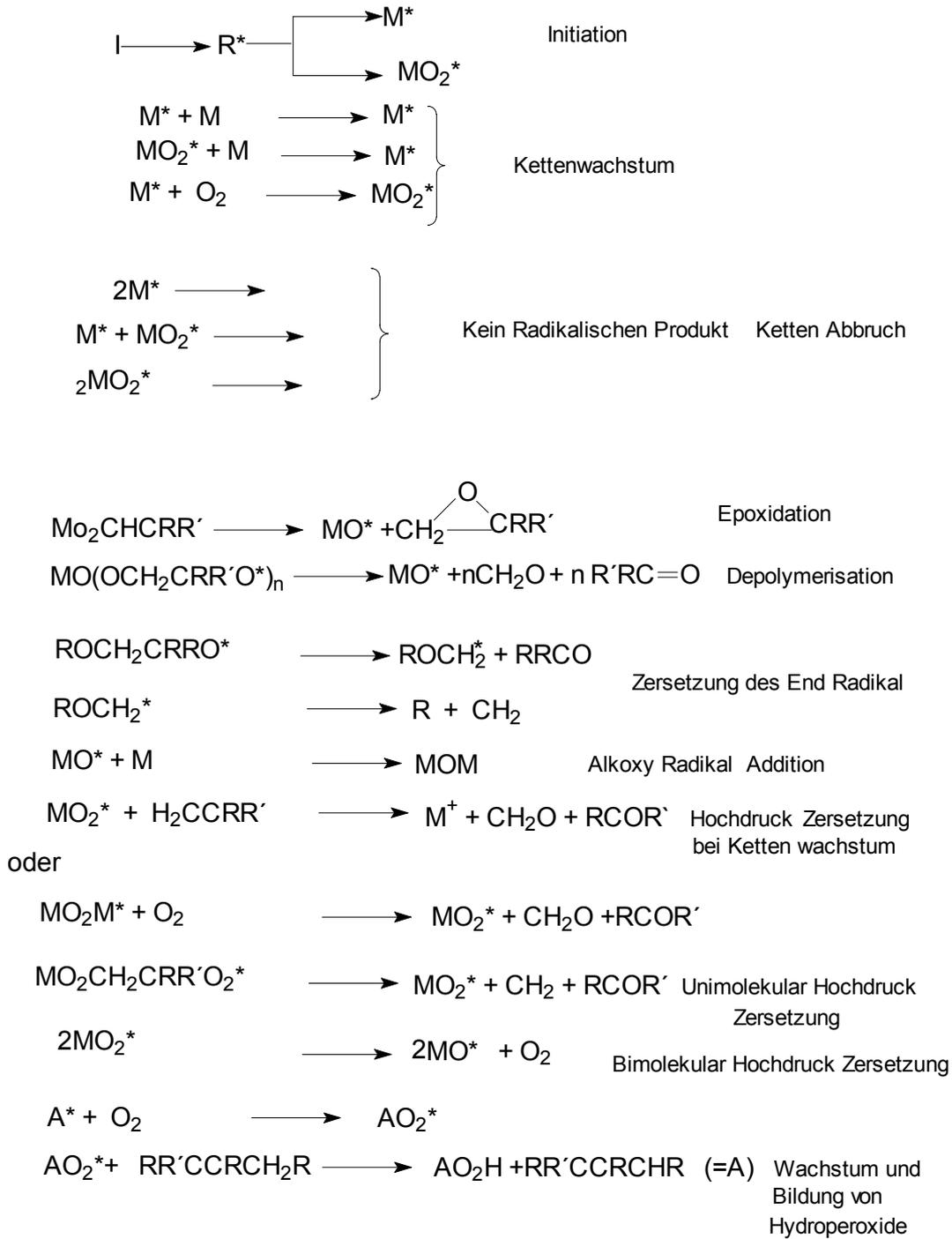
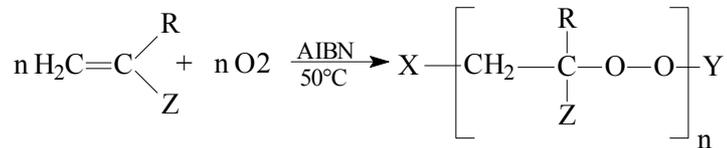


Tabelle 5 Mechanismus der Oxidativen Polymerisation nach Mayo⁹¹

9.4.2 Synthese von Vinylperoxide

Im Allgemeinen lassen sich aktivierte Alkenen durch Elektronenakzeptor-Gruppen mit Triplett-Sauerstoff radikalisch copolymerisieren:



Die Oxidation von Vinylen mit molekularem Sauerstoff ist in den letzten Jahren wiederholt mit dem Ziel untersucht worden, einen selektiven Weg zur Herstellung der entsprechenden Polymerperoxide zu finden. Die dem Stand der Technik entsprechende, besonders gebräuchliche Methoden zur Herstellung von Polymerperoxid ist die oxidative Polymerisation von Vinyl Monomeren mit Sauerstoff, sie werden im folgenden erläutert:

a) Oxidativ Polymerisation bei normalen Druck:

Das Polystyrolperoxid wird bei einem Sauerstoffdruck von 1 bar und unter Verwendung von AIBN als Starter in der Form der 1 zu 1 erhalten. Die primäre Struktur des Polystyrolperoxids wird durch die Arbeiten von Cais und Bovey⁸⁹ aufgeklärt. Die ¹³C-NMR und ¹H-NMR-Messungen bestätigen, dass das Polystyrolperoxid ein alternierendes Copolymeres mit einer Zusammensetzung von 50% Styrol und 50% Peroxide und aus 40 Styrol und 40 Peroxidgruppe besteht.

b) Hochdruck-Copolymerisation

1. Die Hochdruck Styrol bzw. α -Methylstyrol und Sauerstoff Polymerisation wurde bei einem Hochdruck von Sauerstoff von 250 bzw. 400 Psi unter Zusatz von AIBN als Starter und bei 50°C durchgeführt. Es wurde ein Polystyrolperoxid *PSP* mit einer Molmasse von $M_n = 5000 \text{g/mol}$ und Poly- α -Methylstyroleperoxide *PASP* mit einer Molmasse von $M_n = 5300 \text{g/mol}$ erhalten. Zwar nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit und die Ausbeute von *PSP* und *PASP* mit steigendem Sauerstoffdruck zu, allerdings kommt es unter solche Reaktionsbedingungen zur Zersetzung des gebildeten Polymerperoxide *PSP* bzw. *PASP* und zur Bildung von Formaldehyd und Benzaldehyd bzw. Acetophenon. Daraus ergibt sich ein Polymerperoxid mit einem Anteil an Ether-Einheiten in der Polymerperoxidkette.

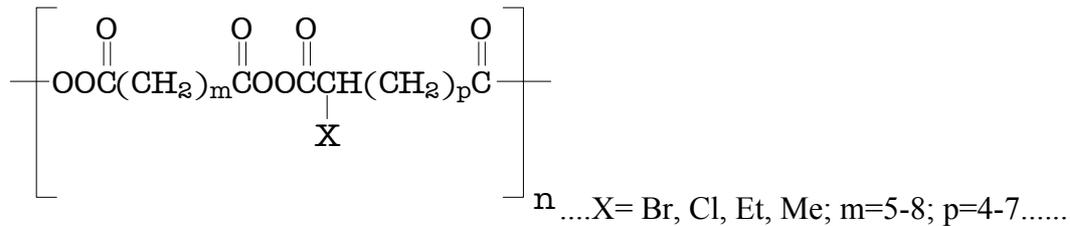
2. Die Hochdruck-Copolymerisation von Styrol bzw. α -Methylstyrol⁹² mit Sauerstoff unter Verwendung von Übergangsmetalle-Komplexe als Starter bei Raumtemperatur stellt eine Lö-

sung zu vermeiden die Zersetzung des gebildeten Polyperoxid. Unter Einsatz von [Co(II)PC(py)] als Initiator statt AIBN ist die Reaktionsgeschwindigkeit höher und unabhängig von Sauerstoffdruck. Das Produkt der oxidativen Polymerisation von Styrol⁹³ mit [Co(II)PC(py)] als Starter ist eine Polymerkette zum Teil aus Polystyrol und zum Teil aus Styrolperoxide-Einheiten. Der Anteil an Peroxidegruppen in dem Polymerisationsprodukt nimmt im Verlauf der Polymerisation ab.

9.4.3 Verwendung von Polymerperoxid als Initiator

Ein polymeres Peroxid aus Aceton und Methylethylketon hat sich Berichten zufolge als guter Initiator für die Polymerisation einer Vielzahl von verschiedenen Monomeren, insbesondere jedoch Ethen⁹⁴ erwiesen. Für die Herstellung des Initiators wurden zunächst 163ml konzentrierte Schwefelsäure mit 130ml Wasser verdünnt und diese Lösung dann unter Kühlung mit 113g 30% Wasserstoffperoxidlösung versetzt. Diese Lösung wurde dann auf -18°C abgekühlt und eine Mischung aus 36g Methylethylketon und 27g Aceton portionsweise zugegeben. Nach Zugabe der Aceton/Methylethylketonlösung wurde die Reaktionslösung noch ca. 15 Minuten stehen gelassen (bei unter 0°C) und dann mit Wasser auf 1l verdünnt. Dabei setzte sich eine farblose, viskose Phase ab, die gewaschen und durch Dampfdestillation weiter gereinigt werden konnte. Bislang werden die kommerziell angebotenen Peroxide aus Methylethylketon hergestellt, da die Verwendung von Aceton zur Abscheidung/Bildung von hochexplosivem trimeren Aceton Peroxid führen kann ($-\text{C}(\text{CH}_3)\text{-O-O}$)₃. Polymeres Peroxid läßt sich als Initiator für die Massepolymerisation von Styrol und Vinylidenverbindungen einsetzen. Dafür wird eine Mischung des sauerstofffreien Monomers und 0.1% Initiator bei 500 bar Druck für 2h Stunden im Autoklaven⁹⁵ auf 250°C erhitzt. Ein ähnliches polymeres Peroxid der Sebacinsäure wurde erfolgreich für die Herstellung von Polystyrol Block-Copolymeren eingesetzt. Durch Einsatz dieses Peroxides als Katalysator wurden bei einer Reaktionstemperatur von $65\text{-}80^{\circ}\text{C}$ und einer Initiatorkonzentration von 0,25-1% hohe Styrolumsätze erreicht. Untersuchungen (durch thermischen Abbau) des so hergestellten Produktes weisen darauf hin das auch das Peroxid Bestandteil der Ketten ist. Diese Peroxidbestandteile können erneut in einer Block-Copolymerisation⁹⁶ mit Monomeren wie beispielsweise Methylmetacrylat wirksam eingesetzt werden. Für die Aktivierungsenergie der Zersetzung des polymeren Peroxides der Sebacinsäure wurde in Styrol⁹⁶ ein Wert von 29,7 kcal/mol bestimmt.

Über eine andere interessante Gruppe von oligomeren Peroxiden berichten Ivanchev und Zhe-rebin⁹⁷. Die dort beschriebenen Verbindungen enthalten gleich zwei verschiedene peroxidische Gruppen unterschiedlicher Stabilität. Es hat sich gezeigt, dass sich Verbindungen des Typs.



als effiziente Initiatoren für die Polymerisation von Styrol eignen. Die Polymerisation erfolgte mit einer mittleren Geschwindigkeit von 22% pro Stunde. Das so erhaltene Polymer hatte ein Molekulargewicht von $5 \cdot 10^5$ mol/g. Durch Initiierung der gleichen Reaktion mit einem Gemisch der entsprechenden symmetrischen Peroxide wurde eine deutlich geringere um einen Faktor von 0,5 Polymersiationsgeschwindigkeit beobachtet. Die unterschiedliche Stabilität der beiden Peroxidgruppen erhöht den Nutzwert des Materials unter verschiedensten Temperaturbedingungen. Bei hohen Temperaturen gewährleistet die stabilere Peroxidverbindung noch zuverlässig die Initiierung der Reaktion während die instabilere bereits verbraucht.

Polymerperoxid aus Vinyl Monomeren sind einzigartig in der Sinn der Monomer-Sauerstoff Copolymerisation wurden durch die geführte Arbeiten in der Periode zwischen 1945-1965 nur bezüglich auf der Mechanismus und die Kinetik der Bildung solche Polymerperoxid untersucht. Die Versuch beschränken sich auf die Beschreibung der Synthese von verschiedenen Polymerperoxid aus verschiedenen Vinylmonomeren, dabei stellt sich die Stabilität des Polymeperoxids eine wichtige Eigenschaft.

Polymerperoxid mit einer Vielzahl an Peroxidegruppen und eine Aktivierungsenergie von ca. 20 KJ/mol können ein potentiellen Initiator der radikalischen Polymerisation darstellen.

Aufgrund der geringe Zahl der Polyperoxide erhalten durch Copolymerisation von Vinyl Monomeren und Sauerstoff sind die Untersuchungen über eine Potentielle Nutzung von solche Polymerperoxid aus Vinylmonomere als Initiator sehr gering, aber es gibt wenig Beispiele oder Fälle wo diese Polyperoxide als Initiator der radikalischen Polymerisation von Vinyl Monomeren benutzt wurden. Ein verständliches Gesamtbild zu deren Eigenschaften und den Anwendungen bleibt bis heute unklar.

10 Experimenteller Teil

10.1 Oligomere Peroxid

Aus der umfangreichen Literaturen zur Herstellung von oligomeren Peroxiden - vor allem von Patentenliteratur^{98,99,100,101} ergibt sich aus ihrer Verwendung als Initiatoren bei der radikalischen Polymerisationen. Sie sind daher z. Tl. auch Handelsprodukte zur thermischen und induzierten Polymerisation von Vinyl Monomeren.

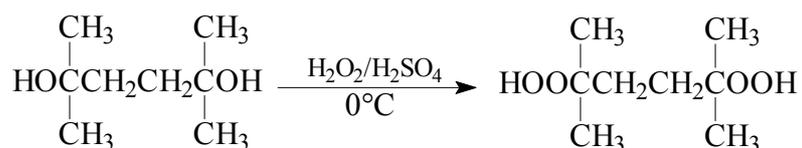
Die Herstellung von oligomeren Peroxiden Typ Acyl Peroxide erfolgt vorzugsweise durch Acylierung von Dicarbonsäurechloriden mit Dihydroperoxiden im starken alkalischen Medium und in Gegenwart von Pyridin. Die Reaktion trägt dabei, dass jede Funktion der Carbonsäurechloride und der Dihydroperoxid zusammen schließen und dadurch wird eine O-O-Bindung eingebaut wird, wächst die Zahl der O-O-Bindungen wächst dementsprechend die Kettenlänge.

Bei der oligomeren Herstellung kommt es aber auch zum Einsatz von Adipinsäurechlorid. Es ist von großem Vorteil, dabei wird sie nicht nur zur Verlängerung der Kette beitragen und die Zahl der Peroxide zu erhöhen sondern sie hat auch die Eigenschaft, dass sie zu schnellen Zerfall führt. An der Stelle wo Adipin eingebaut wird, wird dabei die Kette in diese Stellen die O-O-Bindung leicht zersetzen, dabei werden aus Dicarbonsäure und Dihydroperoxid Radikale und sogar Biradikale gebildet, sowie auch Molekülradikale mit intakten Peroxidgruppen. Nach solchen Zerfallsmuster werden rein Radikal, und Biradikal und Molekülradikale die Monomere anlagern, Biradikale können an die beiden Seiten wachsen und dementsprechend tragen dabei, dass die Kette doppelt so groß wird. Die Radikale mit intakten Peroxidgruppen werden auch Monomere anlagern, sie haben die Möglichkeit im Verlauf der Polymerisation ein Zerfall einzugehen und dabei zur Reinitiiierung beizutragen.

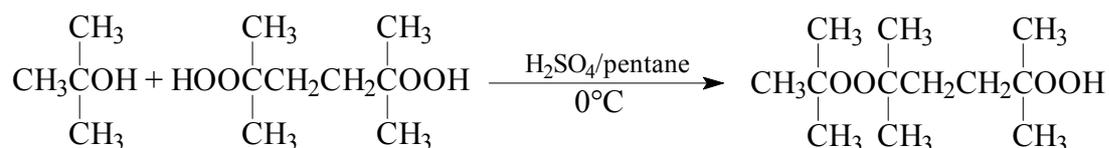
Die Säure-katalysiert Perhydrolyse von Alkoholen ist eine der am häufigsten verwendeten Methode zur Herstellung der entsprechenden Alkylhydroperoxyd. Der Reaktion zugänglich sind vor allem mit tertiären Alkoholen.

Zur Herstellung von Polyperoxyde werden bifunktionelle Verbindungen wie Bis-hydroperoxid und Dicarbonsäure-chloride als Ausgangsstoff benötigt.

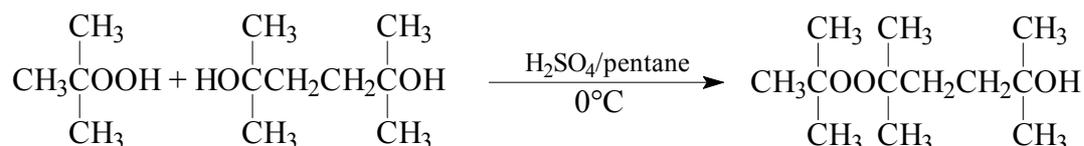
Bis-hydroperoxid lassen sich aus Diolen unter Säure-Katalyse in Gegenwart von Wasserstoffperoxid erhalten:



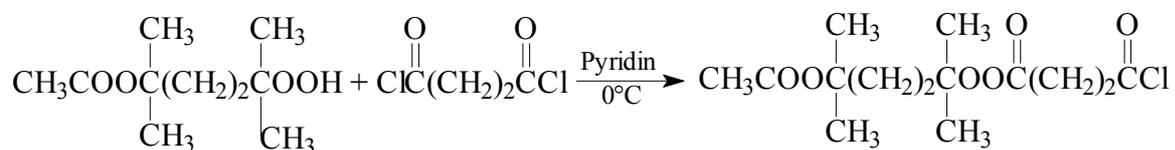
Alkohole sind geeignete Alkylierungsreagenzien für Dihydrogenperoxide und besonders für Alkylhydroperoxide. Die Umsetzungen organischer Peroxyde werden häufig mittels Bis-Hydrogenperoxid in Gegenwart von Schwefelsäure als Katalysator hergestellt:



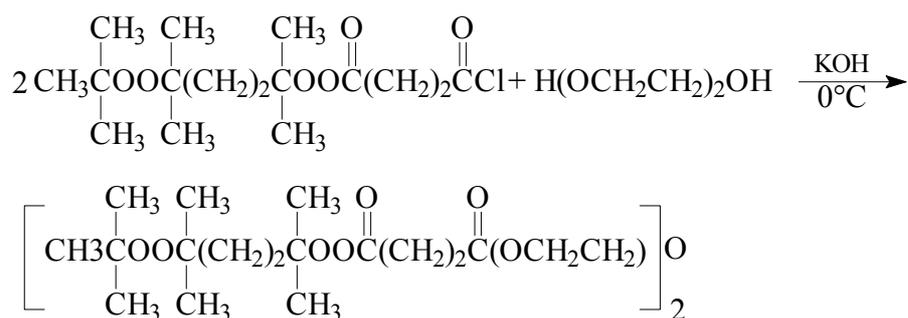
Analog in dieser Weise lässt sich erhalten:



Die Umsetzung von Carbonsäure-chloriden mit Alkylperoxiden^{102,103} ist die Wahlmethode zur Herstellung symmetrischer Acylperoxide. Bei einfacher Reaktionsführung und Produktisolierung werden im allgemeinen gute bis sehr gute Ausbeute erzielt. Zum Abfangen des gebildeten Hydrogenchlorids wird die Umsetzung vorzugsweise in Gegenwart von Pyridin durchgeführt:



Möglich ist auch die Verwendung von Natriumhydroxid als Base bzw. der Einsatz der Natrium-Salze der Alkylperoxide:



1) Darstellung von 2,5-Dihydroperoxy-2,5-dimethylhexan^{104,105}

Leider ist 2,5-Dihydroxy-2,5-dimethylhexan derzeit nicht kommerziell erhältlich und musste aufgrund seiner sehr hohen reaktiven Gruppen hergestellt werden.

In einem Glasreaktor wird 58g 30%iges Dihydrogenperoxid (0,5 mol) vorgelegt und unter Kühlen und Turbinieren 12,5g 80%ige Schwefelsäure (0,1 mol) so zugetropft, dass die Temperatur auf 25°C steigt. Anschließend gibt man innerhalb von 30 min 14,6g (0,1 mol) 2,5-Dihydroxy-2,5-dimethylhexan in kleinen Portionen zu, so dass die Temperatur auf 35°C steigt. Man erwärmt auf 45°C, rührt 1,5 h nach, gibt unter Kühlung 15 ml Wasser zu, lässt es 20 min stehen und trennt die flüssige Phase weitgehend vom aufschwimmenden Feststoff ab. Nach Aufrühren mit 300 ml Wasser filtriert man und wäscht den Filtrückstand dreimal mit je 5 ml Wasser. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Natriumhydrogensulfat gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer abgezogen, Ausbeute (60 %).

IR-Messung: ν O-O 850 cm^{-1} , ν C-O 1100 cm^{-1} , ν CH₃ 1380 cm^{-1} , ν CH₂ 1223 cm^{-1}

¹H-NMR, 400MHz, CD₃Cl δ [ppm]:

	τ -Verschiebung in ppm
<u>CH</u> ₃	1,2
<u>CH</u> ₂	1,7
OO- <u>H</u>	7,3

¹H-NMR von 2,5-Dihydroperoxy-2,5-dimethylhexan

2) Darstellung von 1,1,4-trimethyl-4-(t-butylperoxy)pentyl-hydroperoxid.^{106, 107, 108, 109}

In einem Glasreaktor werden 14,6g (0,1 mol) 2,5-Dihydroxy-2,5-dimethylhexan in 20 ml Pentan gelöst und unter Eiskühlung und Turbinieren mit 12,5g 80%iger Schwefelsäure (0,1 mol) versetzt. 6,43g t-Butylhydroperoxid werden innerhalb von 15 Minuten zugetropft und für 1 Stunde gerührt; danach werden 10ml 30%iges Dihydrogenperoxid zugegeben und noch für 2 Stunden bei 35°C gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Natriumhydrogensulfat gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer abgezogen. Ausbeute: 55%.

¹H-NMR, 400MHz, CD₃Cl δ[ppm]: 1,2 ppm (1H, CH₃); 1,85 ppm (2H,CH₂);
7,3 ppm (1H, OO-H)

c) Darstellung von 1,5-Bis(1,1,4-trimethyl-4-(t-butylperoxy)pentylperoxysuccinyloxy)-3-oxapentane¹¹⁰:

In einem Glasreaktor werden unter Eiskühlung 15 ml Dichlormethan, 1g Pyridin und 3,66g (0,01 mol) Dichlorosuccinic vorgelegt. Dazu wird 1,77g (0,01 mol) 1,1,4-trimethyl-4-(t-butylperoxy)pentyl hydroperoxide in 10 ml Dichloromethane 15 Minuten zugetropft und 1,5 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt, mit Natriumhydrogensulfat gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer abgezogen. Ausbeute: 50%

¹H-NMR von 1,5-Bis(1,1,4-trimethyl-4-(t-butylperoxy) pentylperoxysuccinyloxy)-3-oxapentan:

¹H-NMR, 400MHz, CD₃Cl δ[ppm]:

	τ-Verschiebung in ppm
CH ₃	1,3
CH ₂ diperoxy	2,1
CH ₂ succinic	2,6
CH ₂ oxapentane	3,7
OO-H	7,3

10.2 Synthese von Polystyrolperoxid

Die Synthese eines Polystyrolperoxids aus Styrol und Sauerstoff orientierte sich im wesentlichen an einer bereits publizierten Vorgehensweise von Mayo¹¹¹. Dabei wurde das entsprechende offenkettige Polystyrolperoxid durch oxidative Polymerisation von Styrol generiert. Die oxidative Polymerisation von Styrol und Sauerstoff wird unter Verwendung von AIBN als Starter bei einer Temperatur von 50°C und einem Sauerstoffdruck von 1 atm durchgeführt. Zwar wird durch Erhöhung der Reaktionstemperatur eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit erzielt, aber gleichzeitig kommt es zur erheblichen Zersetzung des gebildeten Polymerperoxid. Durch den homolytischen Bruch der O-O-Bindung und anschließende Initiierung der Ketten ergibt sich eine Struktur des Polymerisationsprodukts aus Peroxid-Einheiten und Ether-Einheiten. Deshalb wird auf eine Erhöhung der Löslichkeit von Sauerstoff in Styrol durch Erhöhung der Polymerisationstemperatur bzw. des Druckes, die zur Zersetzung des Polymerperoxid führen, verzichtet. Stattdessen wird versucht, die Löslichkeit von Sauerstoff in Styrol durch starkes Rühren zu steigern.

Arbeitsvorschriften zur Polystyrolperoxid Synthese:

Styrol (Merk purum, 99%, stabilisiert mit 0,005% Butyl-brenzkatechin) wird zum Entfernen des Stabilisators zweimal mit 30%-iger wässriger Kaliumhydroxidlösung ausgeschüttelt, bis die wässrige Phase farblos erscheint. Anschließend wird wiederholt mit destilliertem Wasser gewaschen, die organische Phase abgetrennt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die Destillation erfolgt unter Vakuum bei 20 Torr und 42°C über eine Vigreux-Kolonnen. Das Destillat wird unter Stickstoff für eine weitere Benutzung im Gefrierschrank aufbewahrt.

In einem thermostatisierbaren mit Kühler versehenen doppelwandigen Glassreaktor werden 21 g Styrol und 10 g Toluol als Lösungsmittel vorgelegt. Unter kräftigem Rühren (ca. 750U/min) wird Sauerstoff durch einen 1-2 mm breiten Schlauch in die Lösung eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird auf 50°C aufgeheizt, 80 mg AIBN werden in 2 ml Toluol gelöst und auf einem Schlag zur Reaktionsmischung hinzugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden bei einem Sauerstoffdruck von 1 Atm, wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und anschließend wird Styrol und Toluol im Ölpumpenvakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wird in wenig Toluol gelöst und durch leichtes Umschwenken wird eine kompakte weiße Masse mit kaltem Methanol ausgefällt. Der alkoholunlösliche Anteil wird isoliert, in einer geringen Menge Toluol gelöst und wieder mit kaltem Methanol ausgefällt. Die letzten Schritte wurden zweimal wiederholt, wobei der niedermolekulare Anteil des Produktes abgetrennt und entfernt wird. Durch Lösen in Toluol und Ausfällen mit kaltem Methanol ist der Rückstand frei von AIBN; AIBN ist sehr gut löslich in Toluol und Methanol. Das Produkt wird als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 54% (12,3g) erhalten. In der Literatur wird über die

oxidative Polymerisation von Styrol in Benzen berichtet, dabei wird eine Ausbeute von 18% erhalten.

Das Polystyrolperoxid ist eine stabile Substanz, sie lag bei tiefen Temperaturen als Feststoff und bei Raumtemperatur als gummiartige Substanz vor.

10.2.1 Identifizierung des Polymerperoxids

Zur Charakterisierung des erhaltenen Produktes werden folgende Messungen durchgeführt:

- 1) IR-Spektroskopie: ν O-O 895 cm^{-1} , ν C-O 1003 cm^{-1} .
- 2) $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Messung

Für die Strukturaufklärung werden die Aufnahme des $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren durchgeführt:

Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum können die chemischen Verschiebungen der Protonensignale, die Informationen über die chemische Umgebung der Protonen enthalten, und die Kopplungsmuster der Protonensignale, die die Anzahl der benachbarten Protonen andeuten, ermittelt werden. Die Signalintensitäten geben Auskunft über die relative Anzahl der Protonen, die den Signalen zugeordnet werden.

$^1\text{H-NMR}$, 400MHz, CD_3Cl δ [ppm]: 4,1 ppm (2H, β CH_2); 5,3 ppm (1H, α CH);
7,2 ppm (5H, C_6H_5)

Tabelle 6: Vergleich der gemessenen und in der Literatur¹¹² angegebenen Verschiebung der PSP 1:1:

Verschiebung δ	$-\text{C}_6\text{H}_5-$	$-\alpha_{\text{CH}}$	$-\beta_{\text{CH}_2}$
Literatur	7,3	5,9	4,7
gemessen	7,2	5,3	4,08

Die chemischen Verschiebungen des hergestellten Polystyreneperoxids *PSP* stimmen überein mit den chemischen Verschiebungen die in der Literatur angegebenen sind.

- Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten ein Dubletts für die Protonen einer sekundären Methylgruppe in der Nachbarschaft eines Sauerstoffatoms bei 4,08 ppm und ein Singulett für die Protonen einer tertiären Methylgruppe in der Nachbarschaft eines Sauerstoffatoms bei 5,3 ppm, sowie ein Signal für die Protonen des Benzens bei 7,2 ppm auf.
- Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum zeigt eine zusätzliche chemische Verschiebung bei 10 ppm, es handelt sich dabei um das Proton von Benzaldehyd, einem Zersetzungsprodukt von Polystyrolperoxid.
- Im $^1\text{H-NMR}$ von Polystyrolperoxid tritt keine chemischen Verschiebungen des Polystyrols von α_{CH} : bei 1,8 ppm; β_{CH_2} : bei 1,4 ppm; C_6H_5 bei 7,2 ppm auf, und damit sind die Polystyrolperoxid-Ketten frei von Polystyrol.

Aufgrund der generellen Übereinstimmung des $^1\text{H-NMR}$ Spektrums des hergestellten Polystyrolperoxids mit dem in der Literatur angegebenen Spektrum des Polystyrolperoxids³ 1 zu 1 wird das hergestellte Polystyrolperoxid als Polystyrolperoxid dessen Zusammensetzung 1 zu 1 zugeordnet.

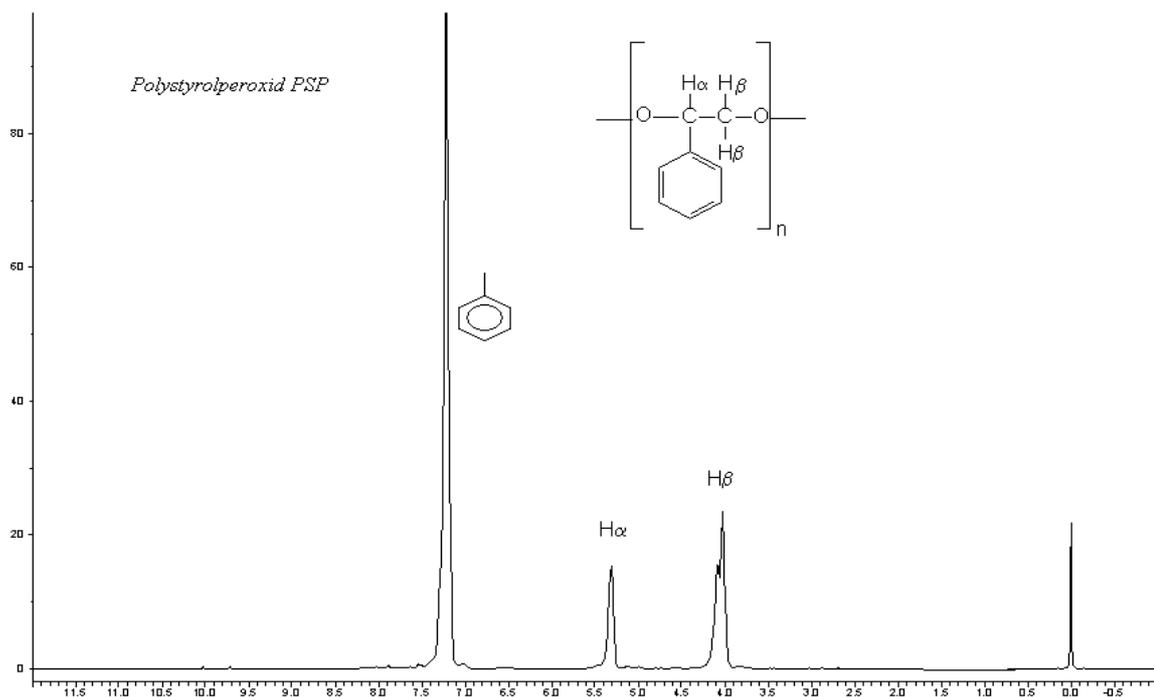


Abbildung 11: $^1\text{H-NMR}$ von Polystyrolperoxid

3 Polystyrolperoxid 1 zu 1 : Einbauverhältnis der Comonomere C_8H_8 und O-O ist 1.

$^{13}\text{C-NMR}$, 400MHz, CD_3Cl , $\delta[\text{ppm}]$: 75,94-76,06 (βC); 82,61-83,06 (αC); 137,62 (C_1),
127,05 (C_2); 128,5 (C_3); 128,36 (C_4);

Verschiebung	Literatur		Gemessen	
βCH_2	76,12	75,93	76,061	75,949
αCH	83,3	82,92	83,057	82,615
C_1	137,89		137,620	
C_2	127,26		127,054	
C_3	128,52		128,498	
C_4	128,36		128,358	

Tabelle 7: Vergleich der gemessenen und in der Literatur¹¹² angegebenen Verschiebung der PSP 1:1.

Die chemischen Verschiebungen des hergestellten Polystyreneperoxids PSP stimmen überein mit den Verschiebungen die in der Literatur angegebene sind.

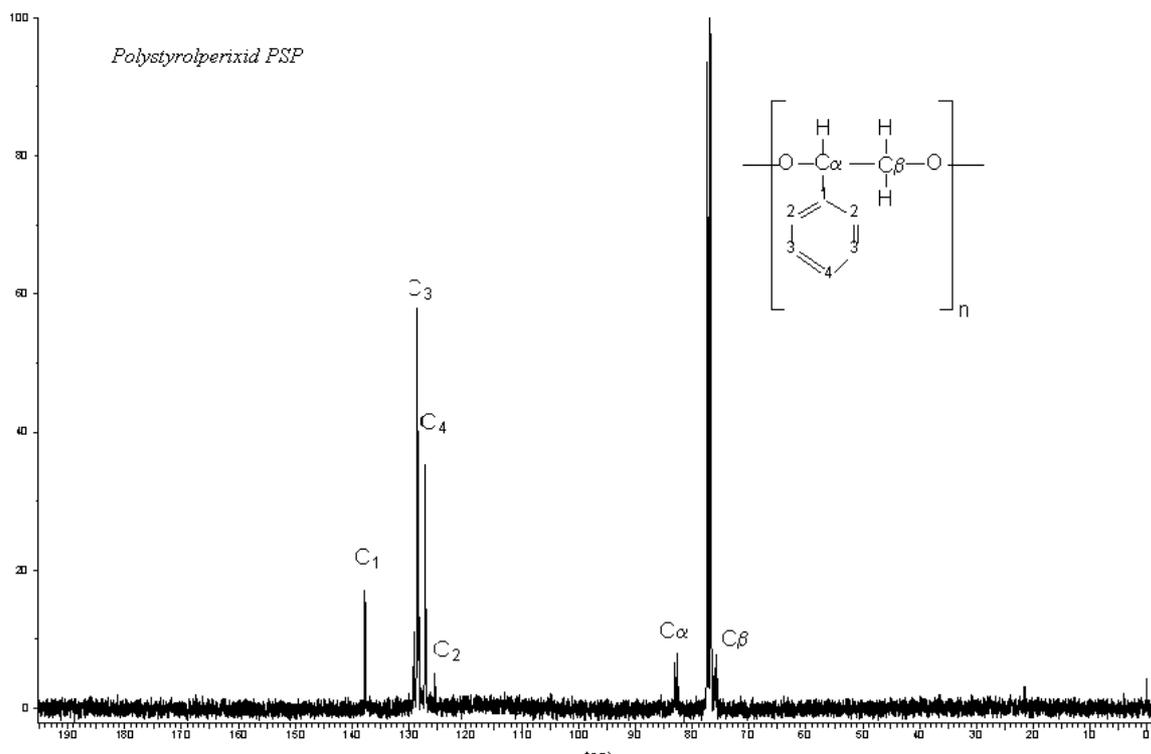


Abbildung 12: $^{13}\text{C-NMR}$ von Polystyrolperoxid

Durch ^{13}C -NMR- bzw. ^1H -NMR-Spektroskopie ließ sich zeigen, dass es sich um Polymerperoxid des Styrols handelt. So weist das Polystyrolperoxid-Spektrum Signal im Verschiebungsbereich um $\delta = 75,95\text{-}76,06\text{ppm}$ und um $82,6\text{-}83,06\text{ppm}$ auf, was auf das Vorhanden von eines alternierenden Polymerperoxids aus Styrol und Sauerstoff schließen lässt.

Es wurde aufgrund der generellen Übereinstimmung des ^{13}C -NMR-Spektrums mit dem in der Literatur angegebenen Spektrum des Polystyrolperoxids 1 zu 1, wird das hergestellte Polystyrolperoxid als ein alternierendes Copolymer aus Styrol und Sauerstoff zugeordnet.

3) Elementaranalyse:

Die Elementaranalyse ist eine Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung von organischen Verbindungen. Hierbei wird der Gewichtsanteil der Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt. Das Einbauverhältnis der Comonomere wird über das $\text{C}_8\text{H}_8/\text{O-O}$ -Verhältnis bestimmt. Es ist dabei zu bemerken, dass die Ergebnisse der Elementaranalyse geringfügig schwankten, was sich somit auch auf die Ergebnisse der Copolymer-zusammensetzungen auswirkte. Für C, H und O wird die Zahl der entsprechenden Atome aus der Summenformel der Verbindung eingetragen.

Element	Gewichtsanteil	
	% berechnet	% gefunden
C	70,59	71,82
H	5,88	6,04
O*	23,53	22,13

* Nicht gemessen- Differenz zu 100%.

Aus dem $\text{C}_8\text{H}_8/\text{O}_2$ -Verhältnis lassen sich wichtige Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung des Polystyrolperoxids schließen. Insbesondere wenn das Verhältnis von $\text{C}_8\text{H}_8/\text{O}_2$ bei einem Wert von 1 liegt, denn davon ist auszugehen, dass Polystyrolperoxid ein alternierendes Copolymer aus Styrol und Peroxid ist.

4) Iodometrische Bestimmung des Aktivsauerstoff-Gehaltes des Polystyrolperoxids

Für die direkte Bestimmung des Peroxidgehaltes des Polystyrolperoxids stehen eine Reihe von Verfahren zur Verfügung, in den meisten Fällen berühren die verwendeten Verfahren auf die Oxidation von O-O-Bindungen, dazu zielt der iodometrische Verfahren. Bei der iodometrischen Verfahren berühren die verwendeten chemischen Methoden auf deren Fähigkeiten

als Oxidationsmittel zu fungieren, da die Reaktivität das benutzte Oxidationsmittel sehr stark von der Substitution an der O-O Gruppierung abhängig ist und zu Folge der Wahl eines geeigneten Oxidationsmittels bedingt. Bei der quantitativen Bestimmung des Peroxidgehalts mittels einer 30-35 %iger Kaliumjodid-Lösung wurde kein Iod frei gesetzt, es gab keine Reduktion auch nach verlängerter Reaktionsdauer und damit war diese Arbeitsweise nicht geeignet zur Peroxidbestimmung. Um vollständige Reduktion zu erreichen wird die Titration mit noch einem starken Oxidationsmittel wie 65%-iger Iodwasserstoffsäure-Lösung durchgeführt.

Vor der Bestimmung mit 65%iger Iodwasserstoff-Lösung werden zunächst die Polystyrolperoxid-Proben 6 Stunden lang im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur getrocknet, um Styrol-Spuren zu entfernen. Da in Anwesenheit von Doppelbindungen besteht bei dem iodometrischen Verfahren die Gefahr, dass sich ein Teil des frei gesetzten Iodes an die Doppelbindungen addiert und dadurch die quantitative Auswertung fehlerhaft wird.

Arbeitsvorschrift zur iodometrische Peroxidgehalt Bestimmung:

Auf einer Analysenwaage wird in einem Schlenkrohr 1g *PSP* eingewogen, die Höhe der Einwaage richtet sich nach dem Peroxidgehalt der Probe und sollte so gewählt werden, dass ca. 7,3 mmol O-O-Bindung vorliegen. Das *PSP* wird in 2ml Essigsäure gelöst. Durch mehrfaches Evakuieren und Belüften mit Stickstoff wird die Probe unter Schutzgas (N_2) gesetzt und innerhalb von 1 Minute wird 1 ml 65%iger Iodwasserstoff-Lösung zugegeben. Durch leichtes Umschwenken wird vermischt. Die Mischung wird auf 100°C kurz (ca. 2 Minuten) erhitzt. In einem 10ml Iodzahlkolben wurde das Reaktionsgemisch überführt und mit bidestilliertem Wasser bis zur 10 ml Marke verdünnt. Zur Bestimmung des freigesetzten Iodids wird mit 0,01 N Natriumthiosulfat-Lösung rücktitriert. Die Titration des ausgeschiedenen Iods erfolgt in üblicher Weise mit 0,1 bzw. 0,01N Natriumthiosulfat-Lösung unter Zusatz von Stärke-Lösung als Indikator. Es wurden stets Mehrfachbestimmungen durchgeführt. Für Blindproben wird nur die gleiche Menge an Essigsäure und Iodwasserstoffsäure gewogen und unter Verwendung von Stärke mit 0,01 N Natriumthiosulfat-Lösung rücktitriert.

Der Massenanteil an Sauerstoff des idealen Polystyrolperoxids *PSP* 1:1, lässt sich bezogen auf der Molmasse der Verbindung mit der Summenformel ($C_8H_8O_2$) berechnen.

Tabelle 8: Massenanteil des Polystyrolperoxid 1 zu 1.

PSP 1:1	Massenanteil in %
C	70,59
H	5,88
O	23,53*

In einem PSP 1 zu 1 beträgt das Verhältnis von Styrol/Sauerstoff einen Wert von eins und alle Sauerstoff nur in Form O-O-Bindungen vorliegen, somit entspricht der Massenanteil an Sauerstoff den Aktivsauerstoffgehalt. Der AO-Gehalt⁴ von PSP 1 zu 1 ist gleich den Massenanteil an Sauerstoff und beträgt der gleichen Wert von 23,5%.

Der AO-Wiederfindungsrat entspricht das Verhältnis vom Aktivsauerstoff-Gehalt in der Probe bezogen zum Aktivsauerstoff-Gehalt des Polystyrolperoxids dessen Zusammensetzung 1 zu 1 ist.

Ergebnis der iodometrische Titration:

	V ₁ Na ₂ SO ₄ : 0,01 N	V ₂ [Na ₂ SO ₄]: 0,01 N	mmol	AO-Wiederfindungsrat in %
PSP 1:1 theo			7,37	100
PSP-Probe *	1,003 g	12,25 ml	-	83,05
PSP-Probe *	1,003 g	11,8 ml	-	80,52

* PSP-Probe hergestellt bei 50°C, AIBN und PO₂=1 atm

V_{PSP} = 10 ml , C_{Na₂SO₄} = 0,01N

Die Molzahl an Peroxide lässt sich berechnen nach:

$$n_{PSP} = \frac{C_{Na_2SO_4} / 2 * V_{Na_2SO_4}}{V_{PSP}}$$

⁴ * AO-Gehalt = 23,53%: ist der Aktivsauerstoff-Gehalt ein ideal PSP in Form 1:1

Die Wiederfindung wird berechnet gemäß:

$$AO_{\text{Wiederfindung}} = \frac{n_{\text{PSP}}}{n_{\text{PSP}1:1}} * 100$$

$$AO_{\text{PSP}} = AO_{\text{Wiederfindungsrate PSP}} * AO\text{-Gehalt}_{\text{PSP } 1:1}$$

AO- *Gehalt*: ist der Massenanteil an Peroxide in der Verbindung.

Der AO-*wiederfindung* PSP beträgt einen Wert von 81 % ± 1,6%

und entspricht damit einen AO-*Gehalt* PSP=19,4%.

Bestimmung der mittleren Molmassen:

Zur Bestimmung der mittleren Molmassen und der Molmassenverteilung wurden Polymerisationsansätze in 200ml kaltes Methanol gegossen, die weisen Polymerniederschläge wurden im Vakuum getrocknet bis zur Massenkonstant von Methanol befreit. Anschließend erfolgte eine Molmassenbestimmung mittels Gelpermeatationschromatographie.

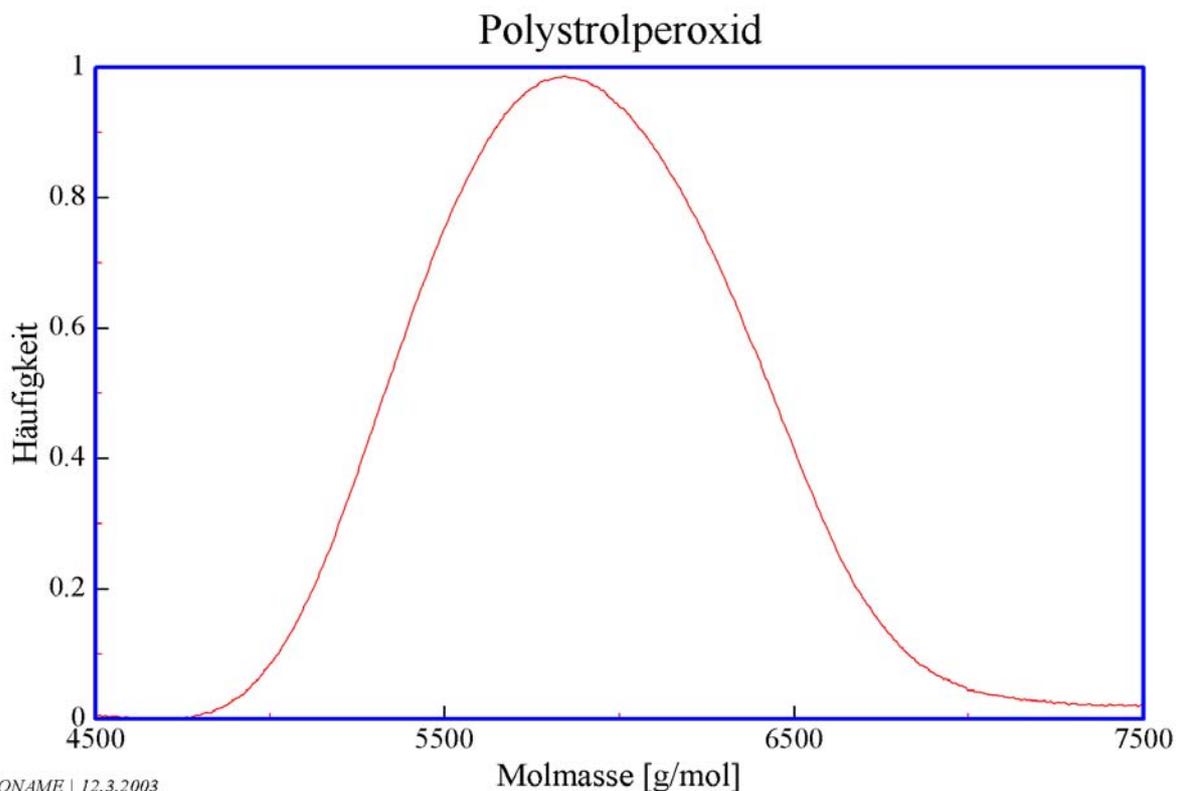


Abbildung 13: Das GPC-Chromatogramme des Polystyrolperoxids

Tabelle 9: Mittleren Molmassen des Polystyrolperoxids PSP

M_p	5852 g/mol
M_n	6272 g/mol
M_w	10314 g/mol
M_w/M_n	1,64

In der Abbildung. 13 ist zu sehen, dass das GPC-Diagramm des Polystyrolperoxids einen monodalen Verlauf aufweist. Das Polystyrolperoxid hat einem Molekulargewicht von 6272g/mol besteht aus ca. 46 Styrol und Peroxidgruppen, Der Polydispersitätsindex M_w/M_n beträgt ein Wert von 1,64 damit bezeichnet sich die Polystyrolperoxidkette durch eine engere Molmassenverteilung aus.

10.2.2 Bestimmung des aktiven Sauerstoff Gehaltes und der Verteilung von peroxidischen Einheiten in Polystyrolperoxid PSP

Wegen der Vielzahl an verschiedenen Einbaumöglichkeiten von Styrol und Sauerstoff in einer Polystyrolperoxidkette, die von der unterschiedlichen Reaktivität des Styrols gegenüber dem Sauerstoff bestimmt, können verschiedenen Zusammensetzungsverteilungen vorliegen, und die resultierenden Ketten können äußerst heterogen aufgebaut sein. So werden in der Polypeoxidkette Anteile von Molekülen zu finden sein, die aus Peroxid-Einheiten von Typ $(-OSO-)^5$ oder $(-OSSO-)$ bestehen, ebenso könnten Segmente von Makromolekülen aus Ether-Segmenten $(-OS-)$ oder auch aus Mischungen dieser Segmenten gebildet sein. Im Folgenden wird eine Analysen-Methode zur Bestimmung der Struktur bzw. des Einbauverhältnisses des Polyperoxids entwickelt. Dabei wird versucht die Zusammensetzung der Polystyrolperoxidketten durch eine selektive Hydrierung der O-O-Bindungen in den Ketten zu erzielen und die Struktur weiter zu untersuchen.

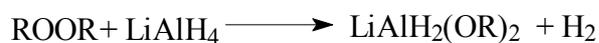
Für die Anwendung der Polystyrolperoxid als Initiatoren zur radikalischen Polymerisation ist in diesem Zusammenhang die Kenntnis der Zusammensetzung der Ketten von besonderem Interesse. Die experimentelle Aufklärung solcher chemischen Zusammensetzungsverteilungen ist im vorliegenden Fall möglich. Hierbei eignet sich Lithiumaluminiumhydrid als gutes Reduktionsmittel. Hierzu werden die Peroxidgruppen des Polystyrolperoxids mit Lithiumaluminiumhydrid zum Glycol überführt, die Ethergruppen allerdings sind inert und bleiben erhalten. Durch gaschromatographische Analyse der Hydrierungsprodukte ist es möglich, die Struktur des Polystyrolperoxids aufzuklären. Die Hydrierung wurde bei 0°C unter Eiskühlung

5 $(-O-S-O-)$: Styrolperoxid-Einheit mit S: als Styrol und O: als Sauerstoff

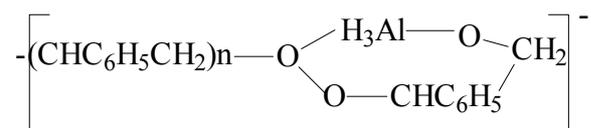
in abs. Ether und 1,4-Dioxan durchgeführt. Unter der Voraussetzung, dass das Polystyrolperoxid ein 1 zu 1 Copolymer ist, denn sollte das Hydrierungsprodukt nur aus Phenylethylenglycol (Sdp. 274°C) bestehen. Dieses lässt sich nach einer Derivatisierung mit dem Silylierungsmittel MSTFA gaschromatographisch bestimmen.

10.2.2.1 Mechanismus der katalytischen Hydrierung von Polystyrolperoxid

Bei Alkylperoxiden sind die O-O-Bindungen sehr reaktiv gegenüber LiAlH_4 :



Die Hydrierung von Polyperoxiden erfolgt nach einem stufenweisen Mechanismus, wobei sich das folgende Zwischenprodukt bildet:



Bei der Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid wird das Polystyrolperoxid selektiv an der O-O-Bindung hydriert. Aus der Hydrolyse der O-O-Bindung einer Styrol-Peroxid-Einheit (O-S-O) wird 1-Phenyl-1,2-ethandiol erhalten.

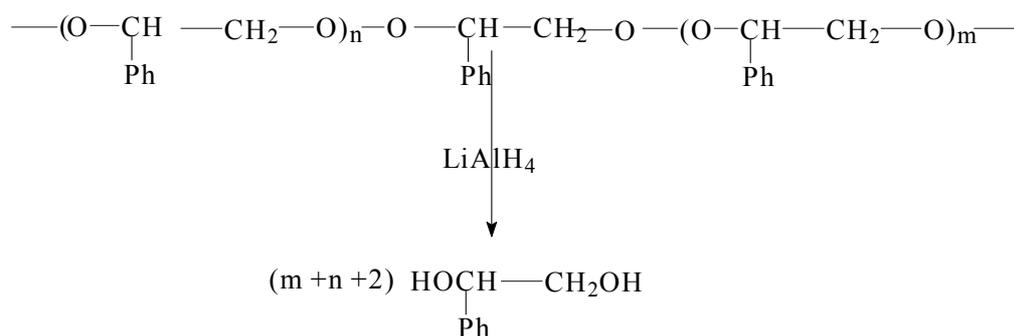


Abbildung 14: Reaktionsschema der Hydrierung von PSP mit Lithiumaluminiumhydrid.

Durchführung der Umsetzung von Polystyrolperoxid *PSP* mit LiAlH_4 :

Die Reaktion wird in einem 250ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührer und Rückflusskühler durchgeführt. Der Rückflusskühler ist mit einem Calciumchlorid gefülltem Trockenrohr versehen. Es werden 0,3 g (7,25 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml abs. Ether gelöst. Bei einer Temperatur unter 0°C (Eiskühlung) und unter ständigem Rühren wird eine Lösung von 0,986 g (7,25 mmol) Polystyrolperoxid in 20 ml peroxid freiem abs. Dioxan so langsam zugetropft, dass die Reaktion unter Kontrolle gehalten wird (der Ether darf nicht sieden). Dann kühlt man den Kolben mit Wasser auf Raumtemperatur ab und versetzt die Reaktionsmischung unter Rühren äußerst vorsichtig mit wenig Eiswasser bis kein Wasserstoff mehr entwickelt wird. Anschließend wird mit so viel konzentrierter Salzsäure versetzt bis der Aluminiumhydroxidniederschlag aufgelöst ist. Es wird mit Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer abgezogen. Es werden 0,9g (6,52 mmol) trockene Substanz erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 90%.

Da Diole in Wasser sehr gut löslich sind, wird das 1-Phenyl-1,2-ethandiol nicht quantitativ extrahiert.

10.2.2.2 Identifikation und Charakterisierung des Hydrierungsprodukts

Zur Charakterisierung des erhaltenen Produktes werden ein ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen.

$^1\text{H-NMR}$, 400MHz, CD_3Cl $\delta[\text{ppm}]$: 3,57 ppm (d, 2H, H_β); 3,7 ppm (2H, $\text{OH}_\beta, \text{OH}_\alpha$);
4,7 ppm 1H, H_α); 7,3 ppm (5H, C_6H_5)

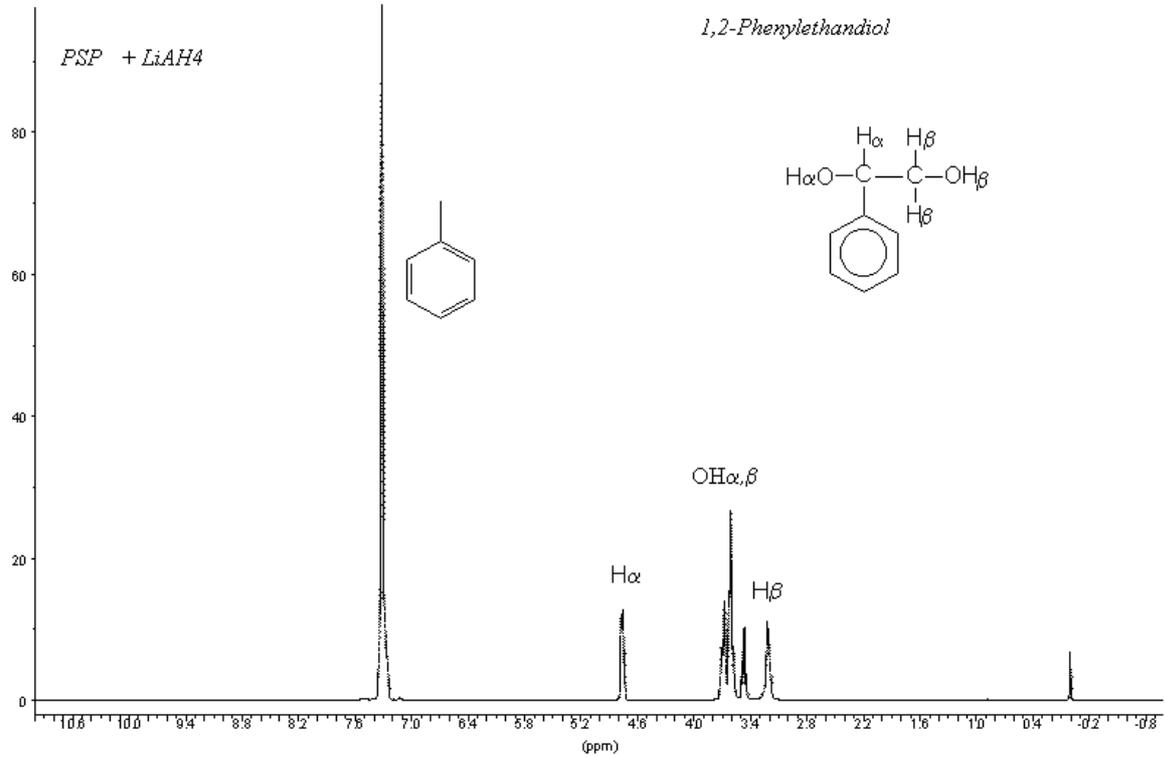


Abbildung 15: $^1\text{H-NMR}$ des Hydrierungsprodukts von Polystyrolperoxid

Tabelle 10: Vergleich der gemessenen Verschiebung des Hydrierungsprodukts und in der Literatur angegebenen des 1,2 Phenylethandiols:

	Verschiebung in ppm	
	Gemessen	Literature Wert ⁶
H_β	3,57	3.70 - 3.55
$\text{OH}_{\alpha,\beta}$	3,7	3.69
H_α	4,77	4.72
H_D	7,3	7.28

⁶ SDBSWeb: <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/> (23.4.2001) .

Aus der Tabelle. 10 ist zu sehen, dass die chemischen Verschiebungen des Hydrierungsprodukts von Polystyrolperoxid stimmen überein mit der chemischen Verschiebungen die in der Literatur angegebenen von 1-Phenyl-1,2-ethandiol.

$^{13}\text{C-NMR}$, 400MHz, CD_3Cl , d[ppm]: (C_β) 67,93; (C_α) 74,71; (C_2) 126,12; (C_4) 127,80;
(C_3) 128,42; (C_1) 140,54

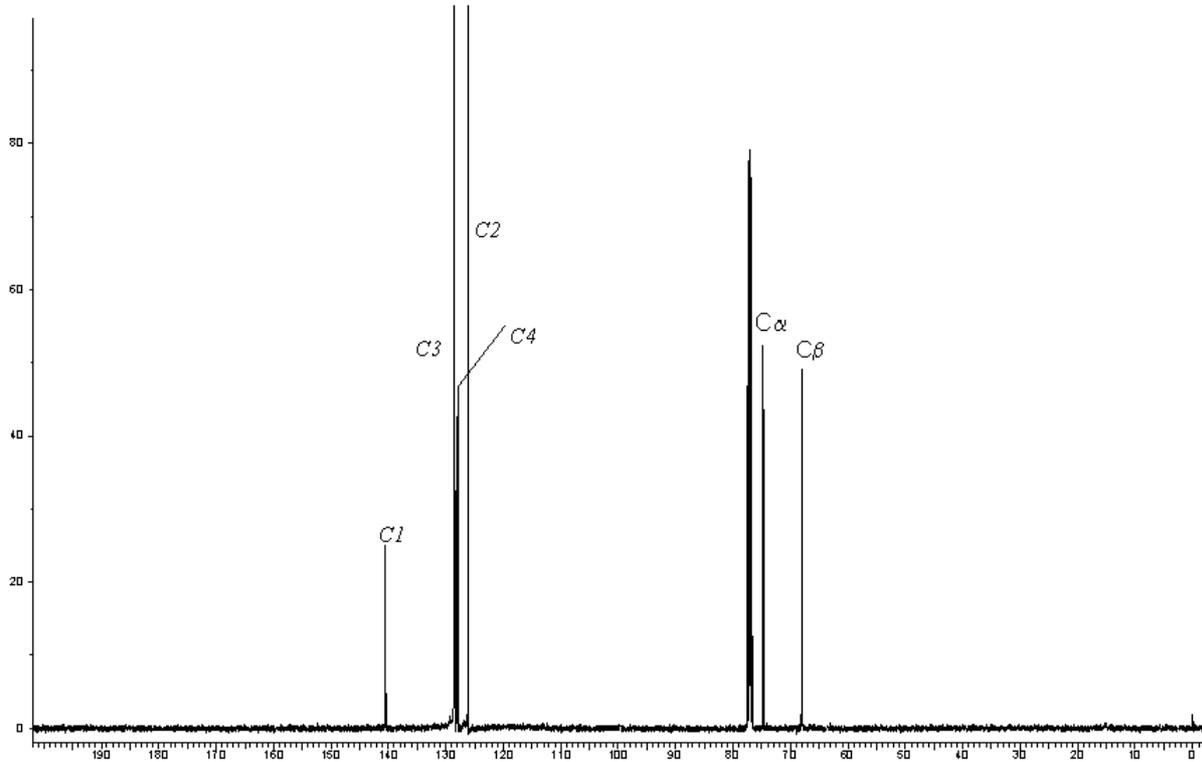


Abbildung 16: $^{13}\text{C-NMR}$ des Hydrierungsprodukts

Tabelle 11: Vergleich der gemessenen und in der Literatur angegebenen Verschiebung des 1,2-Phenylethandiol:

	Verschiebung in ppm	
	Gemessen	Literatur ⁶
C_1	140,5	140,54
C_3	128,5	128,42
C_4	127,93	127,80
C_2	126,08	126,12
C_α	74,71	74,71
C_β	68,03	67,93

Die chemischen Verschiebungen des Hydrierungsprodukts von Polystyrolperoxid PS P stimmen mit dem in der Literatur angegebenen von Verschiebungen von 1-Phenyl-1,2-ethandiol überein.

Wie aus den Tabellen 10 und 11 zu entnehmen ist, stimmen die Werte der Verschiebung des Hydrierungsprodukts von Polystyrolperoxid mit den Literaturwerten von 1-Phenyl-1,2-ethandiol überein, damit ist 1-Phenyl-1,2-ethandiol das Hydrierungsprodukt von Polystyrolperoxid.

10.2.3 GC-Untersuchungen

Die quantitative Bestimmung des Gehalts an Hydrierungsprodukt wird durch gaschromatographische Messungen erfolgen.

Aufgrund der geringen Flüchtigkeit des Diols (Siedepunkt: 274°C) erweist sich eine quantitative gaschromatographische Bestimmung der Gehalt an 1,2-Phenylethandiol unmöglich. 1,2-Phenylethandiol lässt sich überhaupt nicht unterivatisiert mit der verwendeten Säule (CP-WAX 52 CB) und einem Temperaturprogramm von 240°C eluieren. Um die gaschromatographische Gehaltsbestimmung des Diols durchzuführen, muß das hoch siedende 1-Phenyl-1,2-ethandiol (Siedepunkt: 274°C) durch Derivatisierung mittel MSTFA in eine leicht flüchtige Verbindung überführt werden. MSTFA: [N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoro-acetamid]; MSTFA ist ein sehr flüchtiges und reaktives Reagenz zur Trimethylsilylierung. MSTFA bietet den Vorteil, dass das Diol absolut quantitativ silyliert wird.

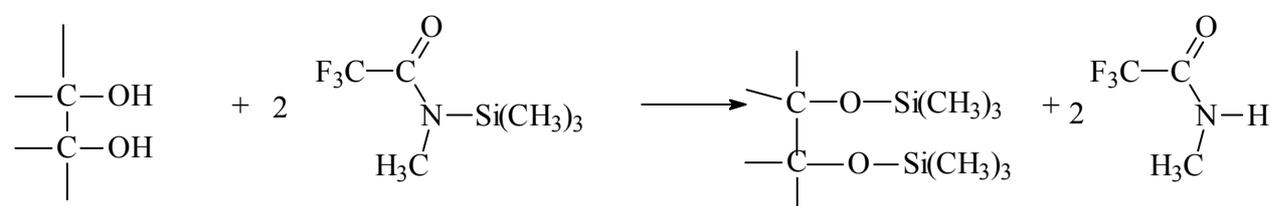


Abbildung 17: Silylierung der Diol mit N-Methyl-N-trimethylsilyltrifluoro-acetamid: MSTFA unter Bildung des Trimethylsilylethers

10.2.3.1 Derivatisierung der Phenylethylenglycol

Zur quantitativen Bestimmung des Gehalts an Hydrierungsprodukt sollen Proben bekannter Zusammensetzung gaschromatographisch vermessen werden. Dazu wird 1,2-Phenylethandiol 99%iger als Referenzmaterial benutzt. Zur Kalibrierung werden Proben exakt in variierenden Massenverhältnissen des Silylierungsmittel-Produkts und Toluol als interne Standard in ein GC-Probengläschen eingewogen und mit 1 ml THF als Lösungsmittel versetzt und

gaschromatographisch nach der Methode des internen Standards vermessen. Diese Prozedur liefert eine Eichgrade, aus der über eine Regression der Umsatz des Hydrierungsprodukts mit LiAlH_4 nach Silylierung ermittelt wird.

Für die Erstellung einer GC-Kalibrierungsgeraden werden zunächst 22 mg 1-phenyl-1,2-ethandiol (99%iger) in 0,8ml Tetrahydrofuran gelöst und, mit 0,2ml des Silylierungsmittels versetzt. Der Reaktionsansatz wird 20min auf 70°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden Proben in variierendem Massenverhältnis zur Erstellung der Kalibrierungsgeraden eingewogen, Toluol als Standard addiert und gaschromatographisch vermessen.

Einwaage zur 1,2-Phenylethandiol Silylierung mit MSTFA:

	Maße [g]	
m_1 1,2 Phenylethandiol	0,022g	0,16 mmol
m_2 MSTFA	0,2538	1,27 mmol
m_3 THF	2,2075	

Im Folgenden sind die Ergebnisse der GC-Analysen zur Erstellung der Kalibrierungsgrade mit dem silylierten 1,2-phenylethandiol in Tabelle zusammengestellt, die Peakflächen wurden in den Chromatogrammen integriert. Die Angabe der relativen Menge bezieht sich auf die Substanz mit der größten Konzentration, die gleich 100 gesetzt wurde. Damit war eine Integration möglich, so erfolgte die Einteilung quantitativ.

Angaben zur Erstellung der Kalibrierungsgeraden:

m Probe	Masse Diole	(m_{ip} / m_{1p}) in %	GC-Fläche Normiert*
M_{1p}	0,8543	100	37442
M_{2p}	0,7640	89,4	35018,3
M_{3p}	0,4418	51,7	22452,1
M_{4p}	0,3202	37,5	15734,0

*GC-Fläche normiert auf gleicher Menge an Standard (Toluol) der in der Probe 1 eingesetzt.

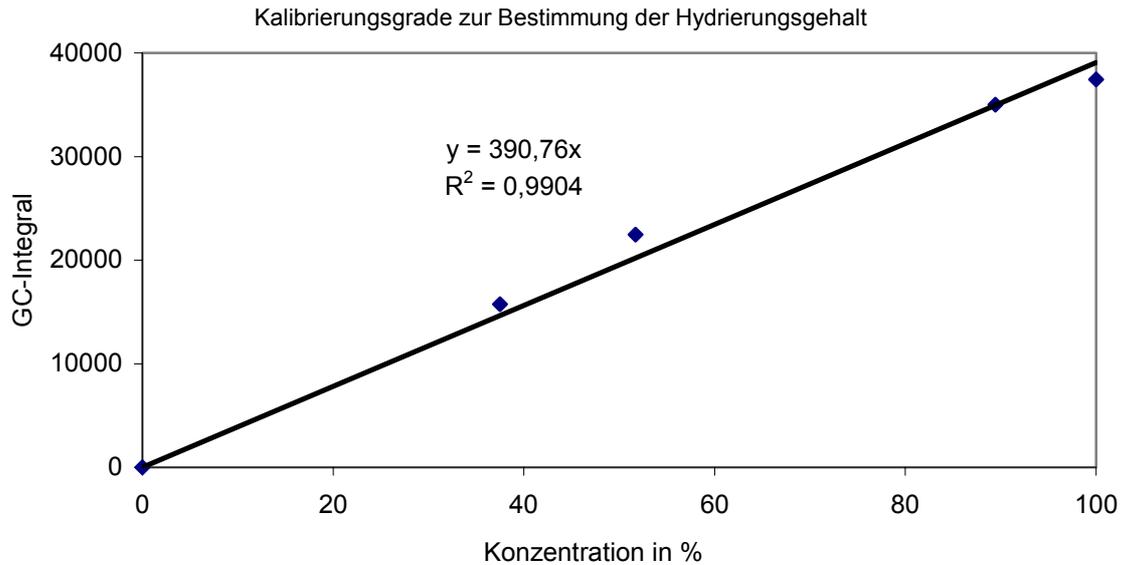


Abbildung 18: Kalibrierungsgerade zur Hydrierungsprodukt Bestimmung:

Es zeigt sich, dass die entwickelte quantitative Bestimmungsmethode eine Kalibrierungsgerade $y = 390,8x$ mit dem Regressionskoeffizienten von 0,99 liefert und gestattet damit die Bestimmung des Gehaltes an 1,2-Phenylethandiol.

Die quantitative Bestimmung des Gehalts an Hydrierungsprodukt erfolgt indem das Hydrierungsprodukt zunächst trimetylsilyliert und anschließend gaschromatographisch nach der Methode des intern Standards vermessen wird.

Silylierung des Hydrierungsprodukts:

	[g]
m_1 Hydrierung Produkt	0,0163
m_2 MSTFA	0,7617
m_3 THF	2,847

Aus der GC-Messung zur Gehaltbestimmung wird das Hydrierungsprodukt ergibt sich:

m _{HP} Probe	GC-Fläche
0,605	14595

*GC-Fläche normiert zu gleiche Menge an Standard (Toluol) der in Probe eingesetzt.

Der Gehalt an Hydrierungsprodukt lässt sich nach folgender Gleichung berechnen gemäß:

$$\text{Gehalt in } \% = \frac{GC_{Int} * C_1 * m_{1p}}{a * C_2 * m_{HP}}$$

Das GC-Chromatogramm des Hydrierungsproduktes zeigt nur ein einziges Signal und entspricht das Signal des 1,2-Phenylethandiols mit MSTFA silyliert hat der gleichen Retentionszeit von 2,2 min, daraus ist zu schließen, dass die Hydrierung von Polystyrol-peroxid mit Lithiumaluminiumhydrid liefert nur das 1,2-Phenylethandiol.

Die Auswertung der Meßergebnisse der Gaschromatographische-Messungen ergibt sich ein Gehalt an 1,2 Phenylethandiol von 99,4 %.

Da die Ausbeute an Hydrierungsprodukt 1,2 Phenylethandiol beträgt 90% und entspricht damit einen AO-Wiederfindung von 90%, damit hat das hergestellte Polystyrolperoxid einen Aktivsauerstoff-Gehalt: AO-Gehalt von 21,2%.

Zusammenfassung

Polystyrolperoxid wurde durch radikalische Copolymerisation von Styrol und Sauerstoff bei einem Sauerstoffdruck von 1atm mit AIBN als Starter bei 50°C hergestellt. Die Identifizierung des Polystyrolperoxids mittels ¹H-NMR, ¹³C-NMR bestätigt, dass Polystyrol-peroxid PSP ein alternierendes Copolymer aus Styrol und Peroxid darstellt. Die gemessenen chemischen Verschiebungen deuten auf das Vorhanden von ausschließlich alternierenden Styrol-Peroxid-Einheiten und stimmen überein mit der Verschiebung von Polystyrolperoxid, dessen Zusammensetzung 1 zu 1 ist.

Die Ergebnisse der Elementar-Analyse deuten auf einen hohen Sauerstoff- Gewichtsanteil von ca. 22.1%. Damit beträgt in dem dargestellten Polystyrolperoxid das Verhältnis von Styrol zu Sauerstoff einen Wert von eins. Der vorhandene Sauerstoff liegt nur in Form von O-O-Bindungen vor, was eine regelmäßig alternierende Kettenstruktur des Polystyrolperoxids bestätigt.

Durch iodometrische Titration des Aktiv-Sauerstoffgehaltes des Polystyrolperoxid mit 65% Iodwasserstoff lässt sich ein maximaler AO-Gehalt Wert von 19,4 % bestimmen. Dies deutet darauf hin, dass 80% des vorhandenen Sauerstoffs im Polystyrolperoxid in Form von Pero-

xid-Gruppen vorliegt. Allerdings ist die iodometrische Bestimmung begrenzt durch die Fähigkeit der Iodwasserstoff-Lösung als Oxidationsmittel zu fungieren, ebenso auch durch die schwache Reaktivität der O-O-Bindung des Polystyrolperoxids. Bessere Ergebnisse könnten erreicht werden, wenn man die iodometrische Bestimmung statt mit 65%iger Iodwasserstoff-Lösung mit bi-distilliertem Iodwasserstoff durchführt.

Durch die katalytische Hydrierung von Polystyrolperoxid *PSP* mit Lithiumaluminiumhydrid wurde 1,2-Phenylethandiol als Hydrierungsprodukt durch $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ identifiziert. Anhand GC-Messungen des Hydrierungsprodukts nach Silylierung mit MSTFA wurde 1,2-Phenylethandiol als einziges Hydrierungsprodukt mit einem Gehalt von 90 % gaschromatographisch nachgewiesen. Dies bestätigt, dass 90% des Sauerstoffs ausschließlich in Form von O-O-Bindung vorliegt, und damit beträgt den *AO-Gehalt* des Polystyrolperoxids einen Wert von 21,2 %.

Die Abweichung der erhaltenen Werte des *AO-Gehalts* durch der iodometrischen Titration und durch der katalytischen Hydrierung des Polystyrolperoxids *PSP* von dem Wert der Elementaranalyse lassen sich so erklären:

- Bei der iodometrischen Titration wird durch die Verdünnung von Iodwasserstoff die Reaktivität von Iod gegenüber den Peroxidgruppen verringert. Der Grund kann die Differenz des Redoxpotentials sein.
- Die katalytische Hydrierung von *PSP* liefert 1,2-Phenylethandiol zu 90%. Allerdings sind Dirole wie Alkohole schwer aus der wässrigen Phase zu extrahieren.

11 Thermische Polymerisation

Die thermische Polymerisation, ist eine Dunkelreaktion des Monomern unter völligen Ausschluss von Fremdeninitiatoren, Sauerstoff und Vereinigungen. Sie ist eine reine thermisch induzierte Selbstinitiation, wobei Radikale thermisch aus den Monomeren selbst gebildet werden, sie wirken als Initiatoren und werden dabei die thermische Polymerisation auslösen. Diese Art von Polymerisation ist thermisch bedingt und läuft über einen Radikalmechanismus ab.

Bei der chemischen initiierten radikalischen Polymerisation wird je nach Reaktionsbedingungen das Polymerisationsprodukt zum Teil durch thermischen Initiatorzerfall Polymerisation induziert und zum anderen durch rein thermische Polymerisation entstehen. Bei der Auswertung der kinetischen Daten muss der thermische Anteil bekannt und berücksichtigt werden, daher wird die Polymerisation von Styrol bei 80°C bzw. Methylmethacrylat bei 75°C durchgeführt und der thermische Anteil experimentell bestimmt.

11.1 Thermische Styrolpolymerisation bei 80°C

Zur experimentellen Bestimmung des thermischen Anteils der Polymerisation von Styrol wird in einem thermostatisierbaren doppelwandigen Glasreaktor die gewünschte Menge an destilliertem Styrol und Cumol vorgelegt und unter Schutzgas (Stickstoff) wird das Gemisch auf 80°C aufgeheizt. Nachdem sich ein thermisches Gleichgewicht eingestellt hat, wird der Reaktionsumsatz als Funktion der Polymerisationszeit anhand zeitlicher Probennahme verfolgt, es wurden über die gesamte Reaktionszeit regelmäßig Proben entnommen, welche sofort mit Stickstoff abgekühlt wurde und mit Hydrochinon wird eine weitere Initiierung inhibiert. Die Umsatzbestimmung erfolgte anhand GC-Messungen unter Verwendung von Toluol als internem Standard.

Einwaage zur thermischen Polymerisation von Styrol:

Polymerisationszeit [min]	Styrol [g]	Styrol [mol.l ⁻¹]	Cumol [g]	Monomer Umsatz in %
0	18	4,49	9	0
35	-	-	-	0,2
60	-	-	-	0,6
90	-	-	-	1,2
153	-	-	-	1,6
180	-	-	-	2,7
285	-	-	-	3,5

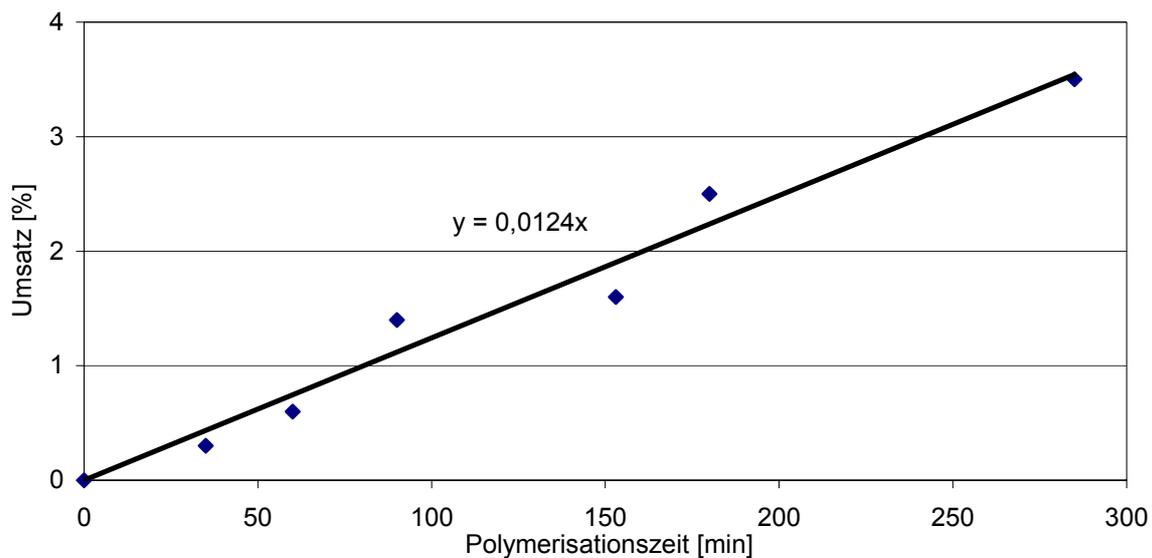


Abbildung 19: Thermische Polymerisation von Styrol in Cumol bei 80°C

Wie sich aus den Ergebnissen der GC-Messungen zeigt, ist der Umsatz der thermischen Polymerisation von Styrol bei 80°C direkt der Polymerisationszeit proportional. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist sehr langsam und die Ausbeute gering, es wird nach einer Polymerisationszeit von 5 Stunden ein Umsatz von ca. 3,5% erhalten.

11.2 Thermische Polymerisation von Methylmethacrylat bei 75°C

Die Bestimmung der thermischen Polymerisation von Methylmethacrylat erfolgt, indem in fünf Schlenkrohre jeweils auf einer Analysenwaage die gewünschte Menge an destilliertem Methylmethacrylat und Cumol als Lösungsmittel in ein Schlenkrohr eingewogen wird. Der Reaktionsansatz wird unter Rühren durch mehrfaches Evakuieren und Belüften mit Stickstoff von den restlichen Spuren von Sauerstoff befreit, und auf 75°C (Wasserbad) erwärmt. Nach einer Reaktionszeit von 0,5; 1; 2; 3; 4 Stunden wird die jeweilige Polymerisation durch Zugabe des Inhibitors Hydrochinon abgebrochen.

Die Umsatzbestimmung erfolgt durch GC-Messungen unter Verwendung von nBA als internem Standard.

Einwaage zur thermischen Polymerisation von Methylmethacrylat:

T °C	MMA [g]	MMA [mol.l ⁻¹]	Cumol [g]
75	4,15	4,42	4,23

Die Werte der GC-Messungen streuen sich zwischen einem Umsatz von 0,1 und 0,3 % und deuten auf keine Monomerumsätze hin. Auch durch Zugabe von eiskaltem Methanol wurde kein Polymer ausgefällt und damit gab es keinen Hinweis auf Polymerbildung.

11.3 Thermische Initiierung von Methylmethacrylat durch Styrol bei 75°C

Die Untersuchung zur Copolymerisation von Methylacrylat mit Styrol richtet sich danach, dass Styrol thermisch aus zwei Styrolmolekülen zunächst ein Diel-Adler-Produkt bildet, das dann mit Styrol unter Bildung von Starterradikalen mit Styrol oder Methylmethacrylat reagieren könnte. Es wird in dem vorliegenden Versuch geprüft, ob Methylmethacrylat in Gegenwart von Styrol bei 75°C eine thermische Polymerisation eingeht.

Dazu wird in einem thermostatisierbaren doppelwandigen Glassreaktor Styrol, Methylmethacrylat unter Rühren homogen vermischt, Cumol wird als Lösungsmittel zugegeben. Die rest-

lichen Spuren von Sauerstoff werden durch mehrfaches Evakuieren und Belüften mit Stickstoff entfernt. Anschließend wird für vier Stunden lang auf 75°C aufgeheizt. Der Reaktionsumsatz als Funktion der Polymerisationszeit wird anhand zeitlicher Probenahme verfolgt, es wurden über die gesamte Reaktionszeit regelmäßig Proben von ca. 0,25 g entnommen, welche sofort mit Stickstoff abgekühlt und dann mit Hydrochinon inhibiert. Die entnommenen Proben wurden anhand GC-Messungen unter Verwendung von nBA und Toluol als internem Standard vermessen.

Einwaage zur Copolymerisation von Styrol und Methylmethacrylat:

T °C	MMA[[g]	Styrol [g]	Cumol [g]	MMA [mol.l ⁻¹]	Styrol [mol.l ⁻¹]
75	9	5,5	7,2	3,74	2,2

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse der GC-Messungen der Restmonomergehaltbestimmung von Methylmethacrylat und Styrol keine Monomerumsätze, die erhaltenen Werte der GC-Messungen streuen sich zwischen einem Umsatz von 0,1 und 0,3 %. Auch durch Zugabe von eiskaltem Methanol wird kein Polymer ausgefällt und somit gab es keinen Hinweis auf Polymerbildung, damit ist deutlich, dass Styrol bei 75°C die thermische Polymerisation von Methylmethacrylat nicht ausgelöst hat.

Damit steht fest das auch bei Verwendung von Polystyrolperoxid als Initiator der radikalischen Polymerisation bei einer Temperatur von 75°C zu keiner Initiierung durch Spuren von Styrol kommen wird.

12 Polymerisation von Styrol mit Polystyrolperoxid als Initiator

Das hergestellte Polystyrolperoxid ist ein alternierendes Copolymer aus Styrol und Sauerstoff und damit ist es eine Verbindung, die ausschließlich aus sehr reaktiven Gruppen besteht. Die Polymerkette hat eine mittlere Molmasse von 6227 g/mol besteht aus ca. 46 Styrol-Peroxid-Einheiten. Die Peroxidgruppen können unter thermischen Einfluß einen Zerfall eingehen, es wird dabei erwartet, dass beim Polystyrolperoxidzerfall eine Anzahl von Monoradikalen entsprechend der Zahl der Peroxydgruppen in der Polystyrolperoxidkette entsteht. Die gebildeten freien Radikalen werden in Gegenwart von olefinisch ungesättigten organischen Verbindungen wie Styrol oder Methylmethacrylat Kettenpolymerisationsreaktionen auslösen, somit wird das Polymerisat also ein lineares Molekül, was sich in der Form der Zeit-Umsatzs-Kurve und Momassenverteilung ausdrücken muss.

Die Temperatur übt einen deutlichen Einfluss auf Bruttoreaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation aus. Durch eine Temperaturerhöhung werden alle an der Polymerisation beteiligter

Elementarreaktionen beschleunigt, gemäß Arrheniusgleichung:

$$K = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Da die Radikalkonzentration die Polymerisationsgeschwindigkeit bestimmend, führt eine Erhöhung der Polymerisationstemperatur fast immer zu einer Erhöhung der Zerfallgeschwindigkeit des Initiators und dadurch stellt sich ein bestimmtes Radikalangebot, was zur Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit zur Folge hat.

Es scheint daher von Interesse, Untersuchungen zur Initiatorwirksamkeit des hergestellten Polymer Polystyrolperoxid als Initiator der Radikalischen Polymerisation von Styrol bzw. Methylmethacrylat bei verschiedener Temperaturen durchzuführen. Dabei sollte festgestellt werden, ob bei der mit Polymerperoxid gegenüber der mit Monoradikalen ausgelösten Polymerisation eine höhere Polymerisationsgeschwindigkeit auftritt. Das Auftreten einer höheren Polymerisationsgeschwindigkeit bei der Initiierung mit Polystyrolperoxid hätte die Annahme unterstützt, dass bei der Initiierung durch Polystyrolperoxid zur Erhöhung des Umsatzes und Verkürzung der Polymerisationszeit führt, und gleichzeitig werden dabei hohe Molmassen und enge Molmassenverteilungen erhalten.

Um den Einfluss der Erhöhung der Reaktionstemperatur auf die Reaktionsverlauf zu bestimmen, wurde Styrol mit dem Initiator Polystyrolperoxid *PSP* bei 60, 80 und 90°C umgesetzt und jeweils der Zeit-Umsatz bestimmt. Die Entwicklung der Zeit-Umsatz-Kurven werden in Zusammenhang gebracht, als Lösungsmittel wird Cumol verwendet, da die photometrische Untersuchung zur Zersetzung von Polystyrolperoxid¹¹³ in verschiedenen Lösungsmittel gezeigt hat, dass der Verlauf der Zerfallgeschwindigkeit des Polystyrolperoxids von Art der Lösungsmittel abhängig ist, in dem der Zerfall stattfindet. So zerfällt Polystyrolperoxid schneller in Cumol als in Benzen oder Toluol.

12.1 Polymerisation von Styrol mit Polystyrolperoxid als Initiator bei 60°C

In einem temperierbaren Glasreaktor wird Styrol vorgelegt, Cumol wird als Lösungsmittel zugegeben und auf 60°C aufgeheizt, durch mehrfaches Evakuieren und Belüften mit Stickstoff wird der Einsatz von die restlichen Spuren von Sauerstoff befreit, anschließend wird unter Schutzgas die eingewogene Menge an Polystyrolperoxid als Initiator gelöst in Cumol auf einen Schlag zugegeben und damit die Polymerisation gestartet.

Der Reaktionsumsatz als Funktion der Polymerisationszeit wird anhand Zeitlicher Probenahme verfolgt, es wurden über die gesamte Reaktionszeit regelmäßig Proben von ca. 0,5 g

entnommen, welche sofort mit Stickstoff abgekühlt und mit Hydrochinon inhibiert. Die entnommenen Proben wurden anhand GC-Messungen unter Verwendung von Toluol als internem Standard vermessen.

Einwaage zur initiierten Polymerisation von Styrol:

T= 60°C	Styrol	Cumol	PSP
Gewicht [g]	18,9	13,8	0,3
Konzentration [mol/l]	4,62	-	0,1

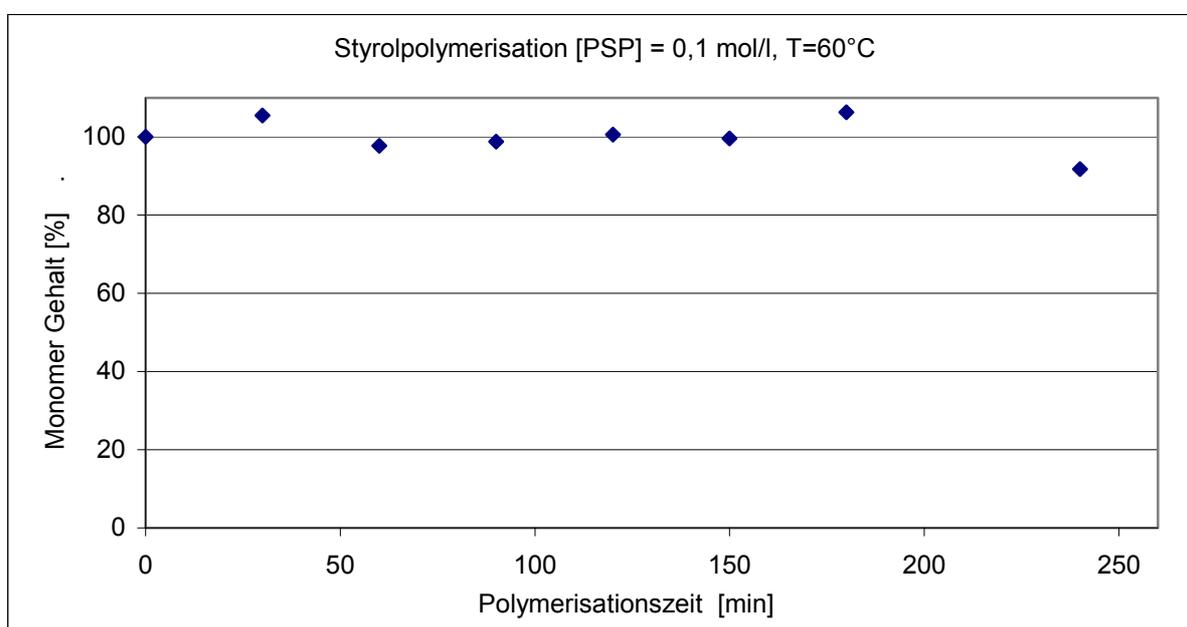


Abbildung 20: Polymerisation von Styrol mit PSP als Initiator bei 60°C

Die Ergebnisse der GC-Messungen deuten auf keinen Monomerverbrauch hin, damit hat Polystyrolperoxid die Polymerisation von Styrol nicht ausgelöst. Grund hierbei ist, dass bei einer Reaktionstemperatur von 60°C, es zu keiner effektiven Zersetzung der O-O-Bindungen des Polystyrolperoxids kommt. Wahrscheinlich könnte sein, dass die benötigte Barriere der Aktivierungsenergie, die zur Reaktion führen soll, noch nicht gehoben wurde. Es lässt sich folglich schließen, dass die Verwendung von Polystyrolperoxid als Initiator der radikalischen Polymerisation von Styrol bei 60°C kein sehr wirksamer Initiator ist.

12.2 Polymerisation von Styrol mit Polystyrolperoxid als Initiator bei 80°C

Die Bestimmung der Initiatorwirkung unter Verwendung von Polystyrolperoxid als Initiator der radikalischen Polymerisation von Styrol erfolgt, indem in sieben Schlenkrohre wird jeweils auf einer Analysenwaage die gewünschte Menge an Styrol, Polystyrolperoxid und Cumol in einem Schlenkrohr eingewogen und unter Rühren im Stickstoffstrom entgast, anschlie-

End wird unter Rühren auf 80°C aufgeheizt (Wasserbad). Nach einer Reaktionszeit von 3,5 Stunden wird die Polymerisation durch Zugabe des Inhibitors Hydrochinon und durch Stickstoffabkühlung abgebrochen.

Zur Umsatzbestimmung werden Proben entnommen durch auftauchen in flüssigen Stickstoff wird die Polymerisation rasch abgebremst und mit Hydrochinon inhibiert. Die Umsatzbestimmung erfolgt durch GC-Messungen unter Verwendung von Toluol als internen Standard.

Einwaagen zur initiierten Polymerisation von Styrol bei 80°C:

T= 80°C	Styrol	Cumol	PSP
Gewicht [g]	2,59	2,0	0,1
Konzentration [mol/l]	4,54	-	0,13

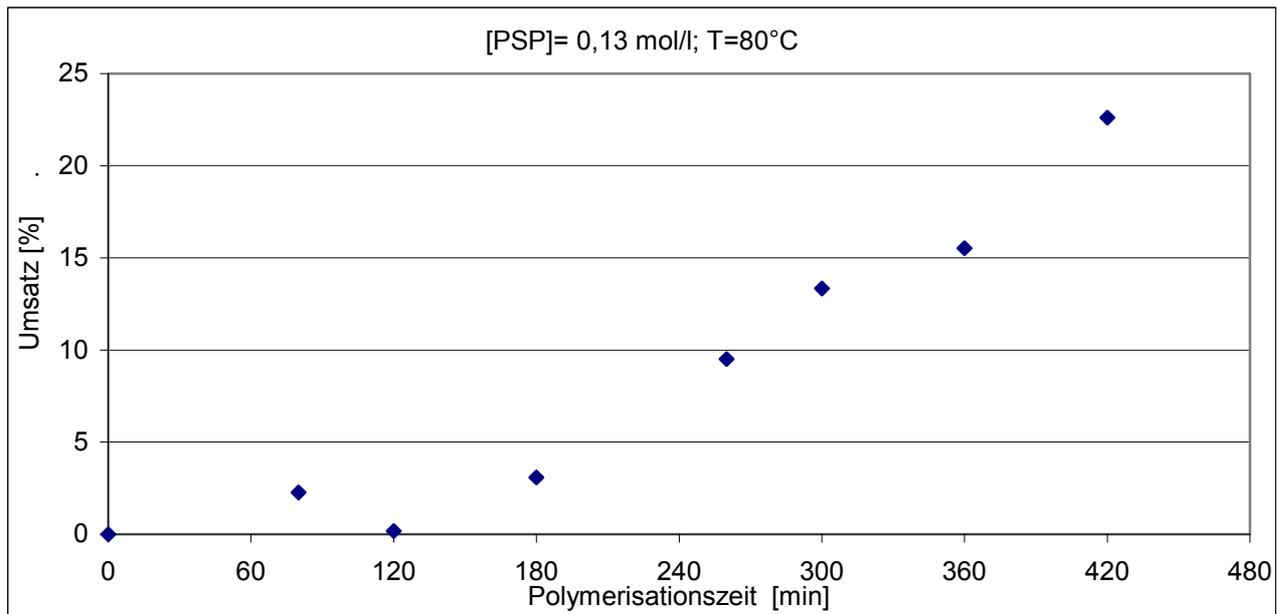


Abbildung 21: Polymerisation von Styrol mit PSP als Initiator bei 80°C

Die Ergebnisse der GC-Messungen zeigen, dass Polystyrenperoxid bei einer Temperatur von 80°C eine Initiierungswirkung besitzt und Erwartungsgemäß es kommt zur homolytischen Spaltung der O-O-Bindungen des Polystyrolperoxids somit wurden freie Radikale gebildet, die zu einer Beschleunigung der Polymerisation führten.

Da Sauerstoff nicht vollkommen ausgeschlossen war, dementsprechend trat vor dem Einsetzen der Polymerisation eine Induktionsperiode auf, aber auch eine Induktion Periode oder Hemmung des Initiators Polystyrolperoxid könnte in Zusammenhang gebracht werden.

Bei Verwendung von Polystyrolperoxid als Initiator der radikalischen Polymerisation von Styrol zeigt die Auftragung der Umsatz gegen die Polymerisationszeit, dass der Umsatz direkt proportional der Polymerisationszeit ist.

12.3 Polymerisation von Styrol mit Polystyrolperoxid als Initiator bei 90°C

Zur Bestimmung der Initiatorswirkung Polymerisation von Styrol bei 90°C, wird eine Versuchsreihe von sieben Schlenkrohre parallel angesetzt, dem Inhalt sich im Verhältnis Monomer / Initiator/Lösungsmittel kaum unterscheidet. Auf einer Analysenwaage wird in jeweiligen Schlenkrohr die gewünschte Menge an Styrol und der Initiator PSP gelöst in Cumol eingewogen und mit Stickstoffstrom entgast. Anschließend werden die verschlossenen Schlenkrohre unter Rühren auf 90°C (Wasserbad) aufgeheizt. Die Polymerisationszeit wird von 0,5 bis 8 Stunden betragen. die Polymerisationenansätze werden jeweils durch Stickstoffabkühlung rasch abgebrochen, eine weitere Initiierung wird durch Zugabe des Inhibitors Hydrochinon inhibiert. Der Umsatzbestimmung erfolgt durch GC-Messungen unter Verwendung von Toluol als interner Standard. Das gebildete Polymerisat wird mit drei- bis vierfachen Volumen Methanol ausgefällt, an Ölpumpenvakuum getrocknet und anschließend anhand $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ identifiziert.

Einwaagen zur initiierten Polymerisation von Styrol bei 90°C:

T= 90°C	Waage [g]	Konzentration [mol/l]
Styrol	2,6	4,9
Cumol	2,0	-
PSP	0,1	0,13

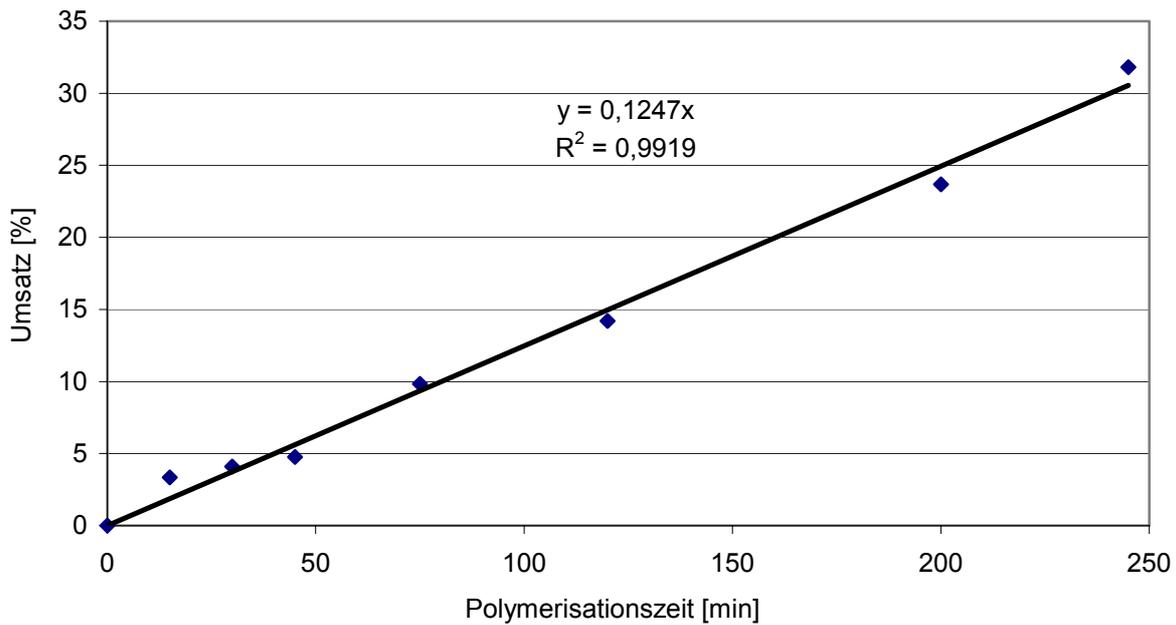


Abbildung 22: Polymerisation von Styrol mit PSP als Initiator bei 90°C

Die Ergebnisse der GC-Messungen in den ausgeführten experimentellen Ergebnissen zeigen, dass Polystyrenperoxid bei einer Temperatur von 80°C und 90°C eine Initiierungswirkung besitzt und erwartungsgemäß kommt es zu einer homolytischen Spaltung der O-O-Bindungen des Polystyrolperoxids. Bei der Initiierung von Styrol durch Polystyrolperoxid zeigt die Auftragung der Umsatz gegen die Polymerisationszeit, dass der Umsatz der Styrolpolymerisation direkt der Polymerisationszeit proportional ist und mit steigender Polymerisationstemperatur stetig zunimmt. Eine Erhöhung der Polymerisationstemperatur von 80°C auf 90°C bewirkt einen schnellen Initiatorzerfall, es wurden noch mehr O-O-Bindungen zersetzt, und somit eine Beschleunigung der Polymerisationsgeschwindigkeit, was zu einem schnellen Erreichen hoher Umsätze führt und somit verkürzt sich der Polymerisationszeit.

Eine Bildung von Biradikalen beim Polystyrolperoxidzerfall wird zur einer Beschleunigung der Polymerisation führen, was sich durch einen exponentiellen Anstieg der Zeit-Umsatz-Kurve ausdrücken wird. Da der Umsatz der Polymerisation von Styrol direkt proportional dem Polymerisationszeit ist, können deshalb aus dem Zerfall von Polystyrolperoxid nur (oder überwiegen) Monoradikale gebildet worden sein.

Die Reaktionstemperatur mit ihren Einfluss auf die Gesamtreaktionsdauer wird noch einmal in den aus Umsatz-Zeit-Kurven verdeutlicht. Abb. 22 und 23 belegt die Verkürzung der Polymerisationsdauer bei einer Temperatur von 90°C. Die beide Kurven zeichnen sich durch einen stetigen Anstieg des Umsatz und somit der Bruttogeschwindigkeit aus.

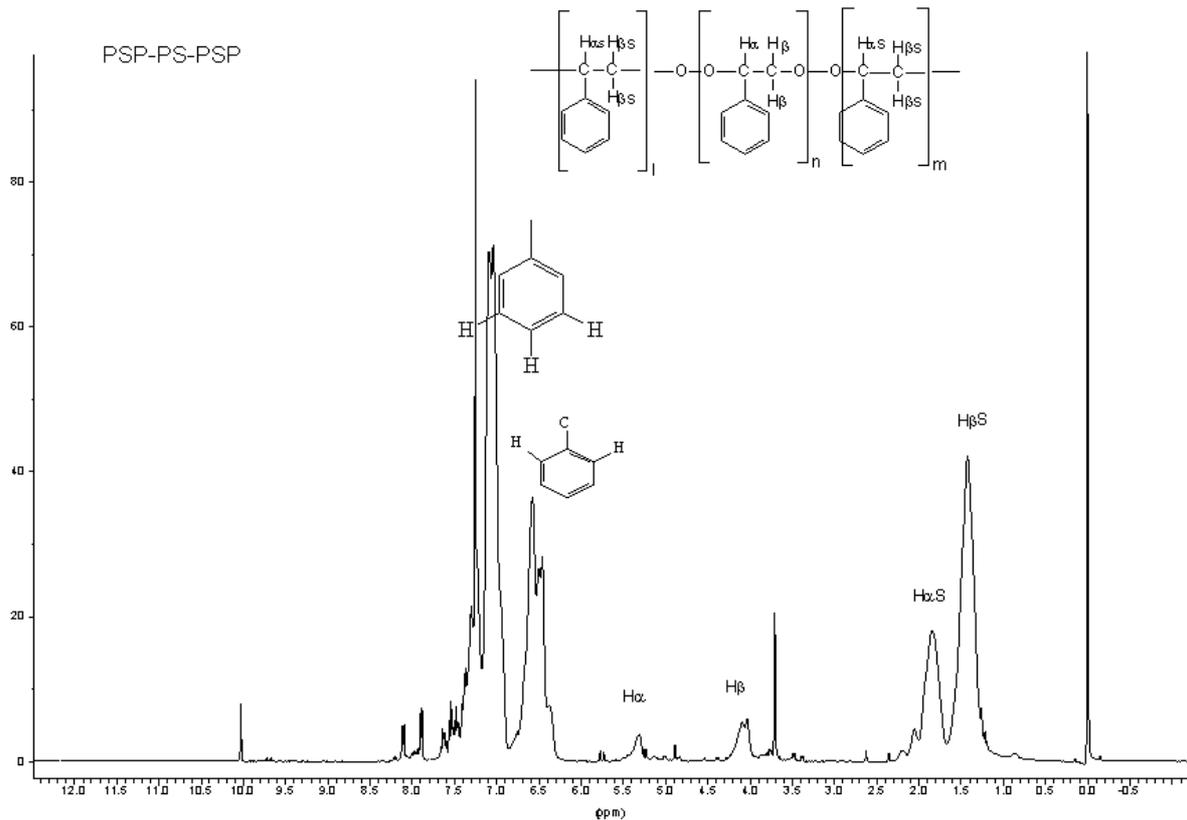


Abbildung 23: $^1\text{H-NMR}$ von PSP-PS-PSP

Chemische Verschiebungen des aktiven Polystyrols:

Gruppe	Polystyrolperoxid-Einheiten			Polystyrol-Einheiten	
	CH_α	$\text{CH}_2\beta$	C_6H_5	$\text{CH}_2\alpha$	CH_β
Verschiebung [ppm]	5,54	4,0	7,2	1,8	1,4

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten ein Dublett für die Protonen einer sekundären Methylgruppe bei 1,4 ppm Singulets für die Protonen einer tertiären Methylgruppe bei 1,8 ppm sowie ein Singulets für die Protonen einer tertiären Methylgruppe in der Nachbarschaft eines Sauerstoffatoms bei 4,08 ppm Dublett für die Protonen einer sekundären Methylgruppe in der Nachbarschaft eines Sauerstoffatoms bei 5,5 ppm sowie ein Signal für die Protonen des Benzens bei 7,2 ppm auf.

Aus dem $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrern kann folgendes abgeleitet werden: Bei der Initiierung von Styrol mit Polystyrolperoxid wurden Peroxidgruppen in der Polystyrolkette eingebaut. Das Polystyrol wird als aktiv Polystyrol bezeichnet, da die O-O-Bindungen sehr reaktiv sind und so können sie wahrscheinlich eine Polymerisation auslösen.

Da die Signalintensitäten des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrern Auskunft über die relative Anzahl der Pro-

tonen geben können, die den Signalen zugeordnet werden, wird die Zusammensetzung des aktiven PSP-PS-PSP aus den Integralen der Signalintensitäten der α CH- und β CH₂-der Peroxid-Einheiten und α CH- und β CH₂-der Polystyrol-Einheiten wie folgt berechnet:

$$\text{mol\%. Peroxid} = \frac{(I_{\alpha\text{CH}} + I_{\beta\text{CH}_2})_{\text{Peroxid}}}{(I_{\alpha\text{CH}} + I_{\beta\text{CH}_2})_{\text{Peroxid}} + (I_{\alpha\text{CH}} + I_{\beta\text{CH}_2})_{\text{Polystyrol}}}$$

Zusammenfassend zeigt die Auswertung des ¹H-NMR Spektrums des aktiven Polystyrol PSP-PS-PSP, dass das Verhältnis des Integral (β CH₂ + α CH) Polystyrol zu dem Integral (β CH₂ + α CH) der Peroxidgruppen ca.25 beträgt, damit ist das Polymer PSP-PS-PSP um ca. 4 Mol % mit Peroxidgruppen angereichert.

¹³C-NMR, 400MHz, CD₃Cl, d[ppm]: (C_{βS}) 61,4; (C_{αS}) 67,7; (C_{βIIISP}) 74,8 (C_{αPSP}) 83,6; (C₂) 119,8; (C₄) 128,43; (C₃) 135,2; (C₁) 145,1:

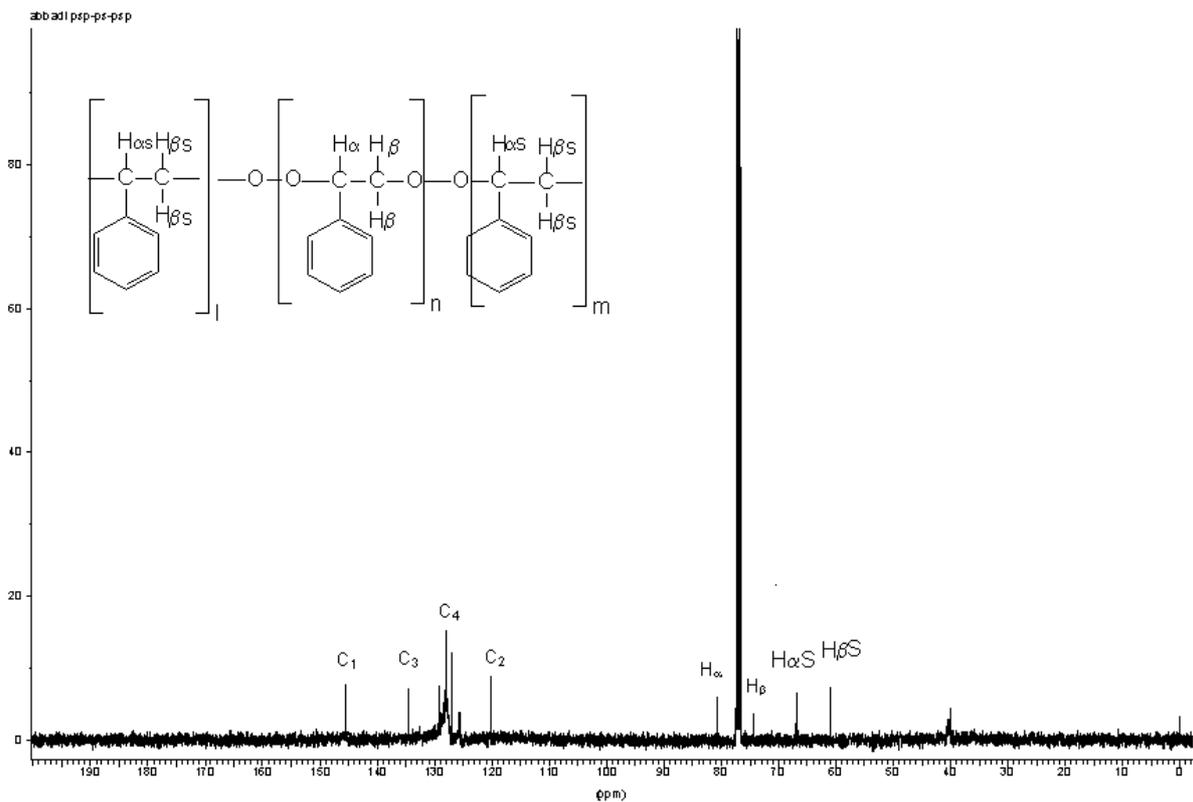


Abbildung 24: ¹³C-NMR von PSP-PS-PSP

Die Charakterisierung des erhaltenen Produkts der Polymerisation von Styrol unter Verwendung von Polystyrolperoxid als Initiator mittel ¹H-NMR und ¹³C-NMR zeigt die charakteristische Verschiebung des Polystyrols und das Vorhanden von Peroxidegruppen in der Polystyrolkette, Die Peroxidgruppen werden im Verlauf der Polymerisation in der Polystyrolkette

eingebaut, es lässt sich so folglich von einem „aktiven“ Polystyrol sprechen.

Glasübergangstemperatur:

Die Glasübergangstemperatur ist die Temperatur, bei der amorphe oder teilkristalline Polymere vom flüssigen oder gummielastischen Zustand in den hartelastischen oder glasigen Zustand übergehen oder umgekehrt. Die Ursache für dieses Phänomen ist das Einfrieren oder Auftauen der Molekularbewegungen längerer Kettensegmente der Polymeren. Sie ist als Maß für die Kettenbeweglichkeit.

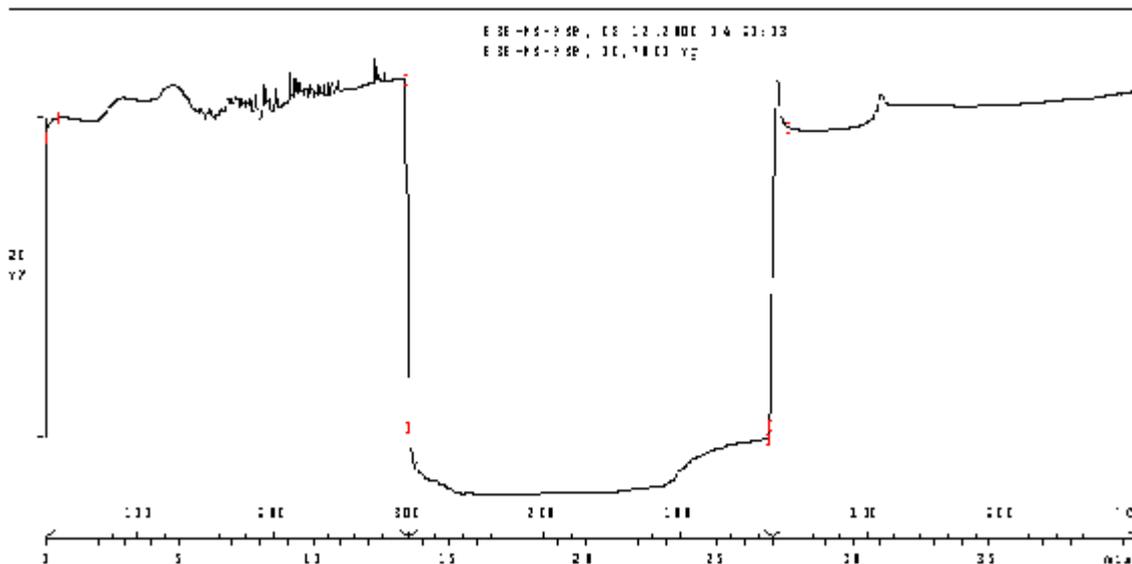


Abbildung 25: DSC-Messung des Aktiven Polystyrols

Die Ergebnisse der ausgeführten DS-Messung zeigen, dass das aktive Polystyrol *PSP-PS-PSP* eine Tg von 111°C hat, und somit weist einen Unterschied zur reines Polystyrol mit Tg¹¹⁴ von 106°C, dieser Unterschied weist auf das vorhanden von Peroxidgruppen in der Polymerkette des aktiven Polystyrols.

Mittlere Molmasse Bestimmung:

Zur Bestimmung der mittleren Molmassen und der Molmassenverteilung wurden Polymerisationsansätze in 150ml kaltes Methanol gegossen, die Polymerniederschläge wurden im Vakuum getrocknet bis zur Massenkonstant von Methanol befreit. Anschließend erfolgte eine Molmassenbestimmung mittels Gelpermeatationschromatographie.

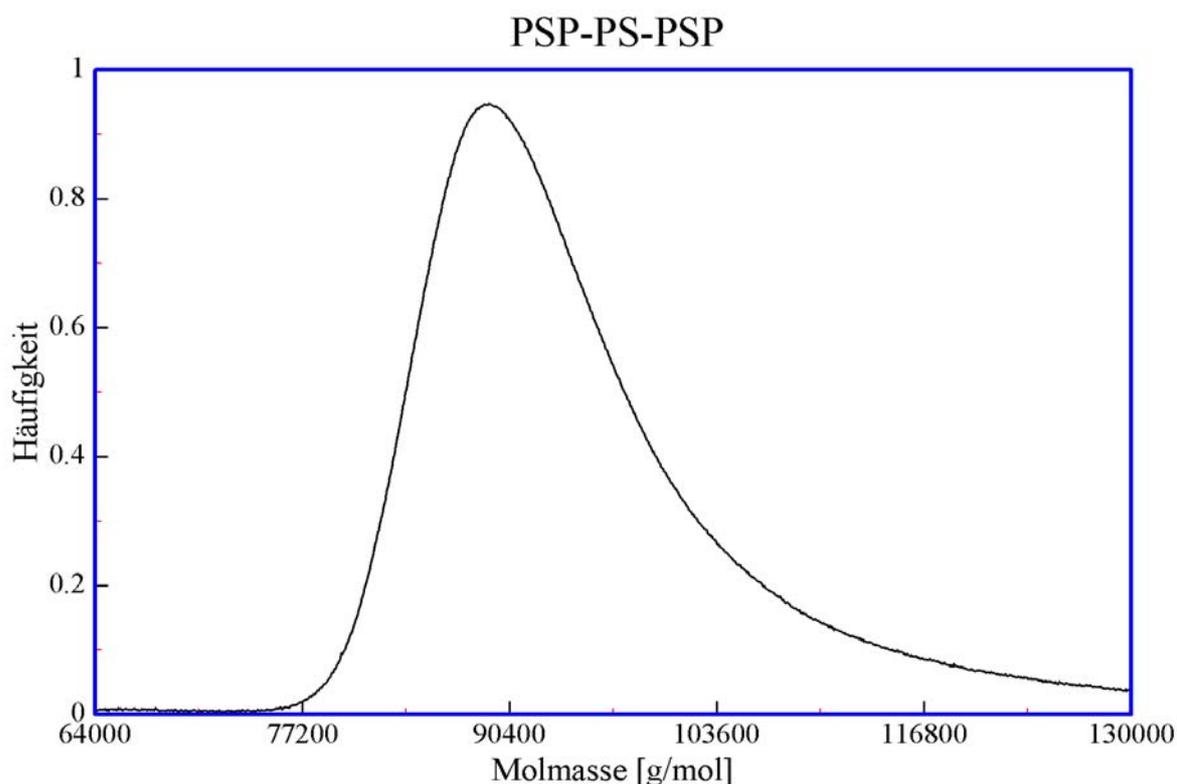


Abbildung 26: GPC-Chromatogramme des aktiven Polystyrols

Ergebnis der GPC-Messung:

M_p	89006 g/mol
M_n	97985 g/mol
M_w	292224 g/mol
M_w / M_n	2,98

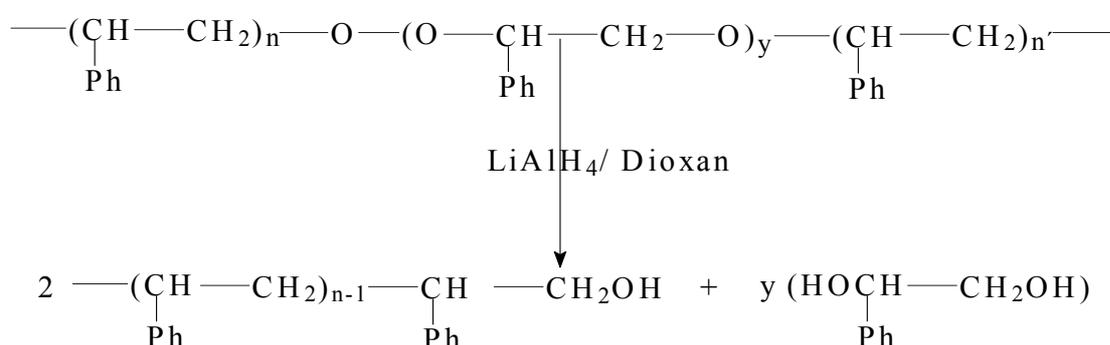
Die GPC-Messung zeigt, dass bei Verwendung von *PSP* als Initiator der Styrolpolymerisation bei einer Temperatur von 90°C ein aktives Polystyrol mit hohem Molekulargewicht und breiter Molmassenverteilung erhalten wird. Das GPC-Diagramm des aktiven Polystyrol zeichnet sich durch einen monomodalen Verlauf und eine breite Molmassenverteilung. Die Peroxidegruppen wurden im Verlauf der Polymerisation in der Kette eingebaut. Der verwendete Initiator Polystyrolperoxid ist total verbraucht und tritt im GPC-Chromatogramm nicht mehr auf.

12.4 Katalytische Hydrierung des aktiven Polystyrols

Bei der Verwendung von Polystyrolperoxid als Initiator der radikalischen Polymerisation von Styrol wird ein aktives Polystyrol (PSP-PS-PSP) erhalten, dessen Zusammensetzung entspricht ein Copolymer zum Teil aus Polystyrol-Sequenzen und zum Teil aus alternierenden Styrol-Peroxid-Einheiten. Die Peroxidgruppen sind in der Polymerkette eingebaut, dies lassen sich durch Hydrierung mittels Lithiumaluminiumhydrid zum Hydroxygruppen überführen.

Vom Interesse zu ermitteln, wie die Peroxidgruppen in der Polymerkette des aktiven Polystyrols eingebaut sind, da wenn die Peroxidgruppen in der Polymerkette nur als Endgruppen vorliegen, denn werden die gemessenen mittleren Molmassen und die Molmassenverteilungen des aktiven Polystyrols und seines Hydrierungsprodukts durch GPC-Messungen nur ein geringer Unterschied aufweisen. Im Gegenteil sind die Peroxidgruppen entlang der Polymerkette eingebaut, denn werden die mittleren Molmassen und die Molmassenverteilungen des aktiven Polystyrols und seines Hydrierungsprodukts einen großen Unterschied aufweisen.

Reaktionsschema der Hydrierung des aktiven Polystyrols *PSP-PS-PSP*:



Durchführung der Hydrierung von PSP-PS-PSP:

Unter Eiskühlung werden 0,2g LiAlH₄ in 20 ml abs. Ether gelöst. Dazu werden 3g PSP-PS-PSP in 20 ml abs Dioxan zu getropft. Es wird für 30 min weiter gerührt. Der so entstandene Aluminiumhydroxid-Komplex wird anschließend mit 25 ml Wasser zerstört und mit konzentrierter Salzsäure auf pH=1 angesäuert. Anschließend wird mit Ether extrahiert und die organischen Phasen werden vereinigt, mit Natriumhydrogencarbonat gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt.

Das entstandene Polymer lässt sich mittels ¹H-NMR, ¹³C-NMR und GPC gut Analysieren.

$^1\text{H-NMR}$, 400MHz, CD_3Cl $\delta[\text{ppm}]$: 1,43 ppm (d, 2H, β_{HPS}); 1,84 ppm (s, 1H, α_{HPS}); ,
 3,7 ppm (m, 1H, β_{HDiol}) 4,8 ppm (m, 1H, α_{HDiol})
 7,03 ppm (m, 5H, C_6H_5)

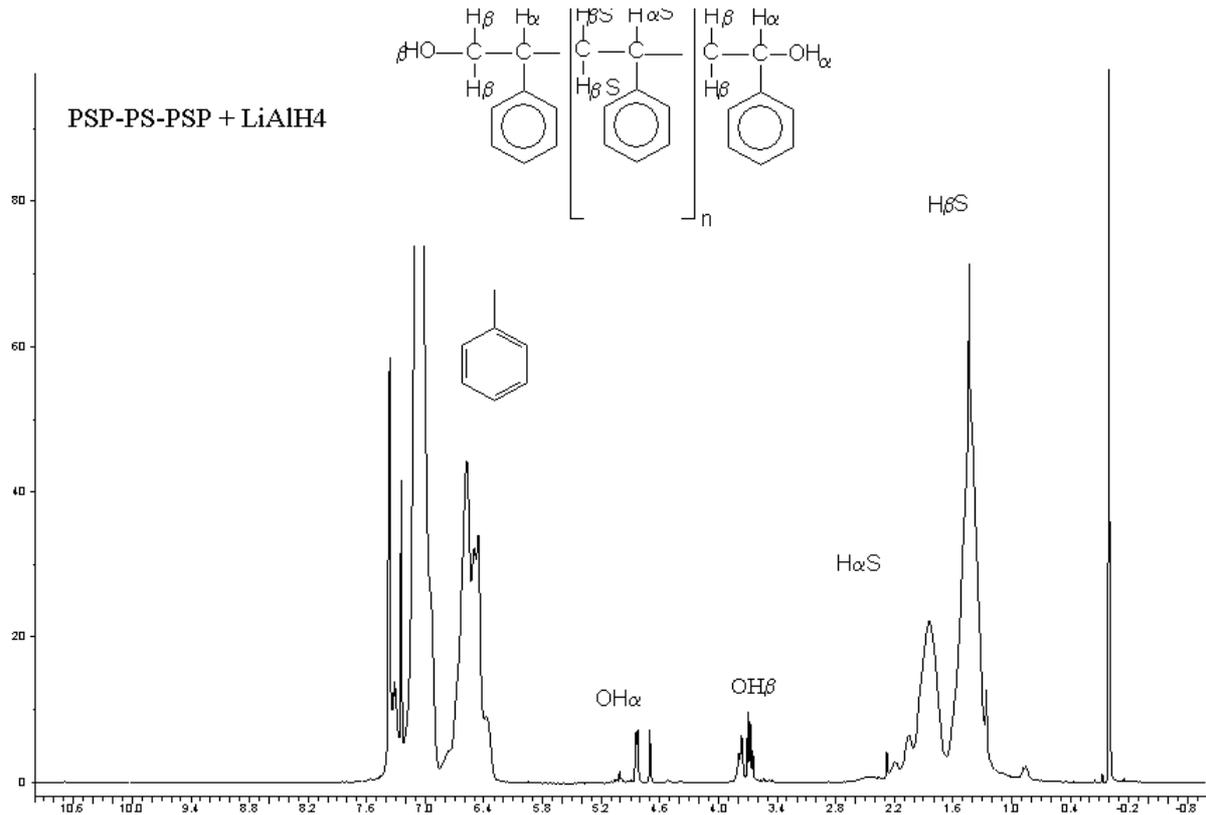


Abbildung 27: $^1\text{H-NMR}$ des Hydrierungsprodukts des aktiven Polystyrols

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten die chemischen Verschiebungen von α_{CH} bei 1,4 ppm; β_{CH_2} bei 1,8 ppm und C_6H_5 bei 7,2 ppm des Polystyrols auf, sowie die neuen Verschiebungen von $-\text{OH}_\beta$ bei 3,7ppm und OH_α bei 4,8 ppm die die Hydroxyendgruppen zu ordnen sind.

Die chemischen Verschiebungen die zu Peroxidgruppen zu zuordnen sind; des Dubletts für die Protonen einer sekundären Methylgruppe in der Nachbarschaft eines Sauerstoffatoms bei 4,08 ppm und eines Singulets für die Protonen einer tertiärer Methylgruppe in der Nachbarschaft eines Sauerstoffatoms bei 5,3 ppm sind total verschwunden und treten nicht mehr auf.

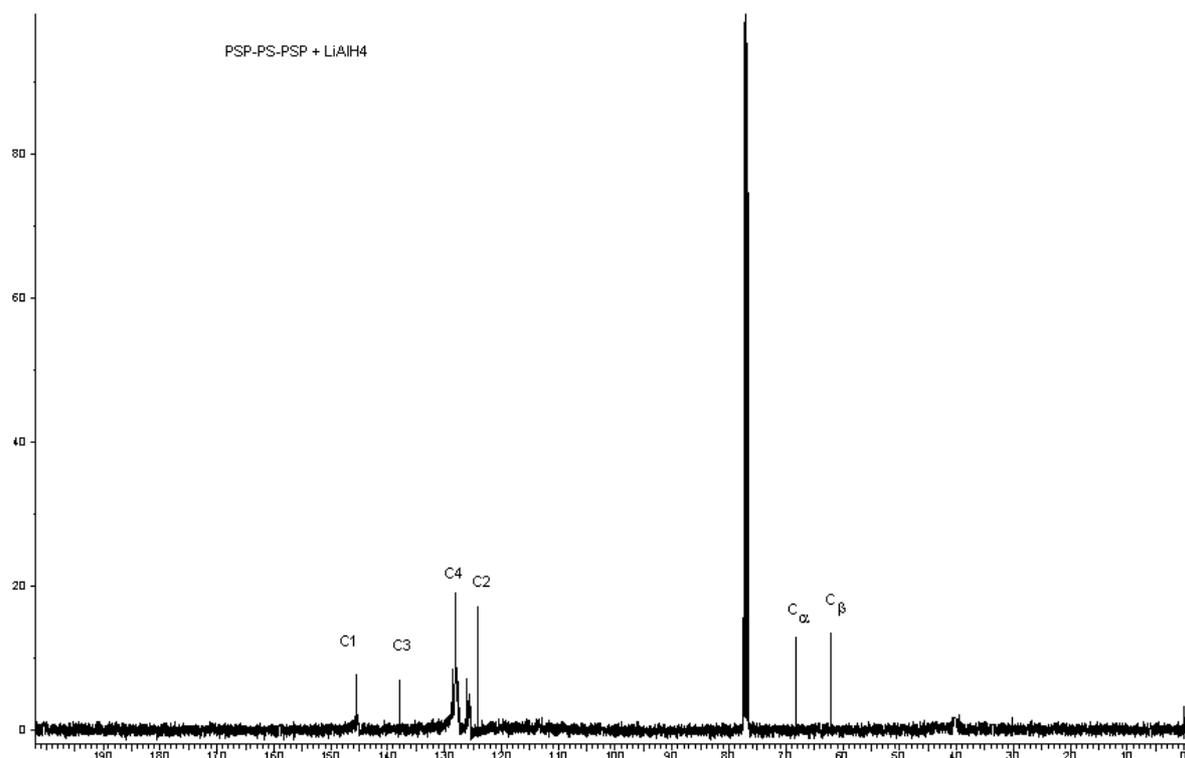


Abbildung 28: ^{13}C -NMR des Hydrierungsprodukts des aktiven Polstyrols

^{13}C -NMR, 400MHz, CD_3Cl , d[ppm]: (C_β) 61,9; (C_α) 68,0; (C_2) 124,6; (C_4) 126,5;
(C_3) 138,3; (C_1) 145,2

In dem ^{13}C -NMR ist zu sehen das die charakteristische chemischen Verschiebungen des Peroxidgruppen nicht mehr auftreten.

Aufgrund der generellen Übereinstimmung des ^1H -NMR und ^{13}C -NMR- Spektrums des Hydrierungsprodukts mit dem in der Literatur angegebenen Spektrum des 1,2-phenylethandiol wird das Hydrierungsprodukt als 1,2-phenylethandiol zugeordnet.

Mittlere Molmassbestimmung:

Die mittleren Molmassen des aktiven Polystyrol und seine hydrierungsprodukt werden verglichen um herauszufinden wie die Peroxidgruppen in der Polymerkette des aktiven Polystyrols eingebaut sind.

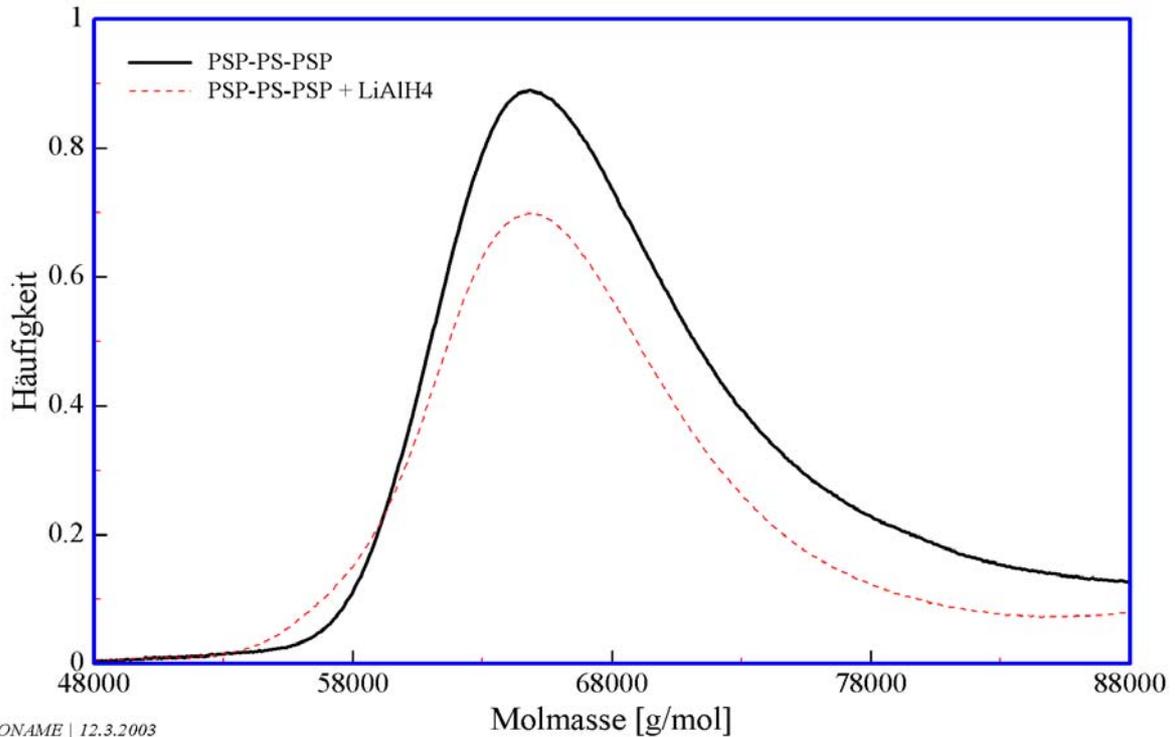


Abbildung 29: Vergleich der GPC-Chromtogramm des aktiven Polystyrols und des Hydrierungsprodukts

	PSP-PS-PSP	PSP-PS-PSP + LiAlH ₄
M _p [g/mol]	65198	64689
M _n [g/mol]	68629	62677
M _w [g/mol]	104909	132985
M _w / M _n	1,67	1,94

Tabelle 12: Molmassen des aktiven Polystyrols vor und nach Hydrierung

Aus den Ergebnissen der GPC-Messungen ist deutlich zu erkennen, dass die bestimmten mittleren Molmassen und die Molmassenverteilungen des aktiven Polystyrols und seines Hydrierungsproduktes nur einen leichten Unterschied nachweisen, daraus ist zu schließen, dass die Peroxidgruppen in das aktive Polystyrol als Endgruppen eingebaut sind.

12.5 Polymerisation von Methylmethacrylat mit Polystyrolperoxid als Initiator

Bei aller bisher vorgestellten Experimenten, hat sich Polystyrolperoxid als Initiator der radikalischen Polymerisation von Styrol bei 80 und 90°C sich erwies, hier wird versucht unter Verwendung von Polystyrolperoxid als Initiator der radiaklichen Polymerisation von Methylmethacrylat bei 75°C durchzuführen. Zunächst sollte festgestellt werden, ob Polystyrolperoxid bei 75°C die Polymerisation von Methylmethacrylat auslöst.

Die Bestimmung der Initiatorwirkung des Polystyrolperoxid bei der Polymerisation von Methylmethacrylat bei 75°C erfolgt, in dem in fünf Schlenkrohren wird jeweils auf einer Analysenwaage 5g Methylmethacrylat und 4,1g Cumol eingewogen, durch mehrfaches Evakuieren und Belüften mit Stickstoff wird der Einsatz von die restlichen Spuren von Sauerstoff entfernt. Anschließend wird unter rühren auf 75°C (Wasserbad) aufgeheizt. Die Reaktion wird gestartet durch Zugabe von 0,6 g 25%iger Lösung PSP in Cumol. Die Polymerisationszeit wird von: 0,5; 1; 1,5; 2, 5 Stunden betragen. Durch Zugabe des Inhibitors Hydrochinon und durch Stickstoffabkühlung wird die Polymerisation abgebrochen.

Die Umsatzbestimmung erfolgt durch GC-Messungen unter Verwendung von nBA als internem Standard.

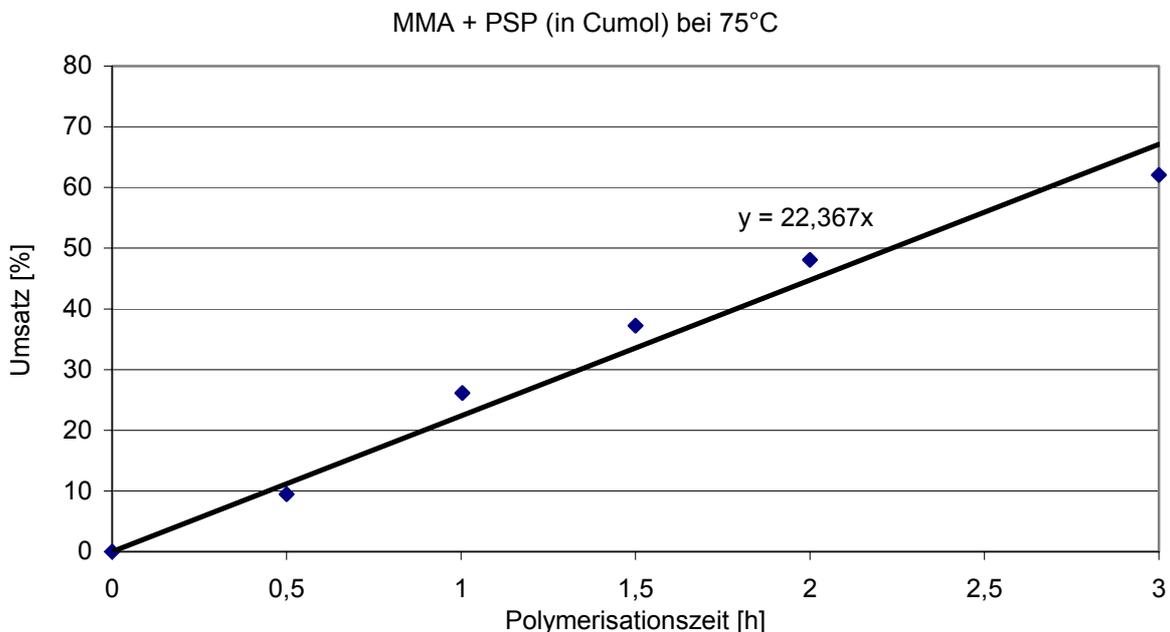


Abbildung 30: Polymerisation von Methylmethacrylat mit PSP als Initiator bei 75°C.

Die Ergebnisse der GC-Messungen im ausgeführten experimentellen Ergebnissen zeigen, dass Polystyrenperoxid die Polymerisation von Methylmethacrylat bei einer Temperatur von 75°C initiiert und erwartungsgemäß kommt es zur homolytischen Spaltung der O-O Bindungen des Polystyrolperoxids. Es werden Radikale erzeugt, die zur Beschleunigung der Polymerisation von Methylmethacrylat führen.

Die Auftragung des Umsatzes gegen die Polymerisationszeit zeigt, dass der Umsatz der Polymerisation von Methylmethacrylat mit steigender Polymerisationstemperatur stetig zunimmt und direkt der Polymerisationszeit proportional ist.

Da $[PSP]=0,1 \text{ mol/l}$ und $K=2,83 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

wird eine Polymerisationsgeschwindigkeit von $R_p=2,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

12.6 Verwendung der Aktiven Polymer Polystyrolperoxid PSP-PS-PSP als Initiator

Da bei der Initiierung von Styrol mit Polystyrolperoxid wird ein Polystyrol mit Peroxidgruppen erhalten. Das aktive Polystyrol wird als Initiator der Polymerisation von Methylmethacrylat verwendet, durch Zersetzung der (O-O)-Bindungen des aktiven Polystyrols werden freie Radikale erzeugt, die die Polymerisation von Methylmethacrylat auszulösen, somit besteht die Möglichkeit, ein Copolymer Typ PMMA-b-PS aus Methylmethacrylat und Polystyrol des PSP-PS-PSP zu erhalten.

In einem Glasreaktor wurden 8g Methylmethacrylat, 12g Toluol und 3,14g PSP-PS-PSP, zugelegt, im Stickstoffstrom entgast und auf 75°C aufgeheizt. Nach einer Reaktionszeit von 3,5 Stunden wurde Toluol und Methylmethacrylat im Ölpumpenvakuum entfernt, das Reaktionsgemisch wurde mit einer Mischung aus 50% (Hexan/Acetonitril) von Polymethylmethacrylat und den Rest von Polystyrolperoxid befreit. Das erhaltene Produkt wird anhand $^1\text{H-NMR}$ charakterisiert.

$^1\text{H-NMR}$ von PS-b-PMMA:

	τ - Verschiebung
CH_3 (MC)	0,8-1,1 ppm
CH_2 (S)	1,4 ppm
CH (S)+ CH_2 (MC)	1,8 ppm
OCH_3 (MC)	3,5 ppm
Ar-(S)	7,3 ppm

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die charakteristische Verschiebungen von Polystyrol und Polymethylacrylat auf und deutet auf Bildung eines Blockpolymer aus Styrol und Methylmethacrylat hin.

Mittlere Molmassebestimmung:

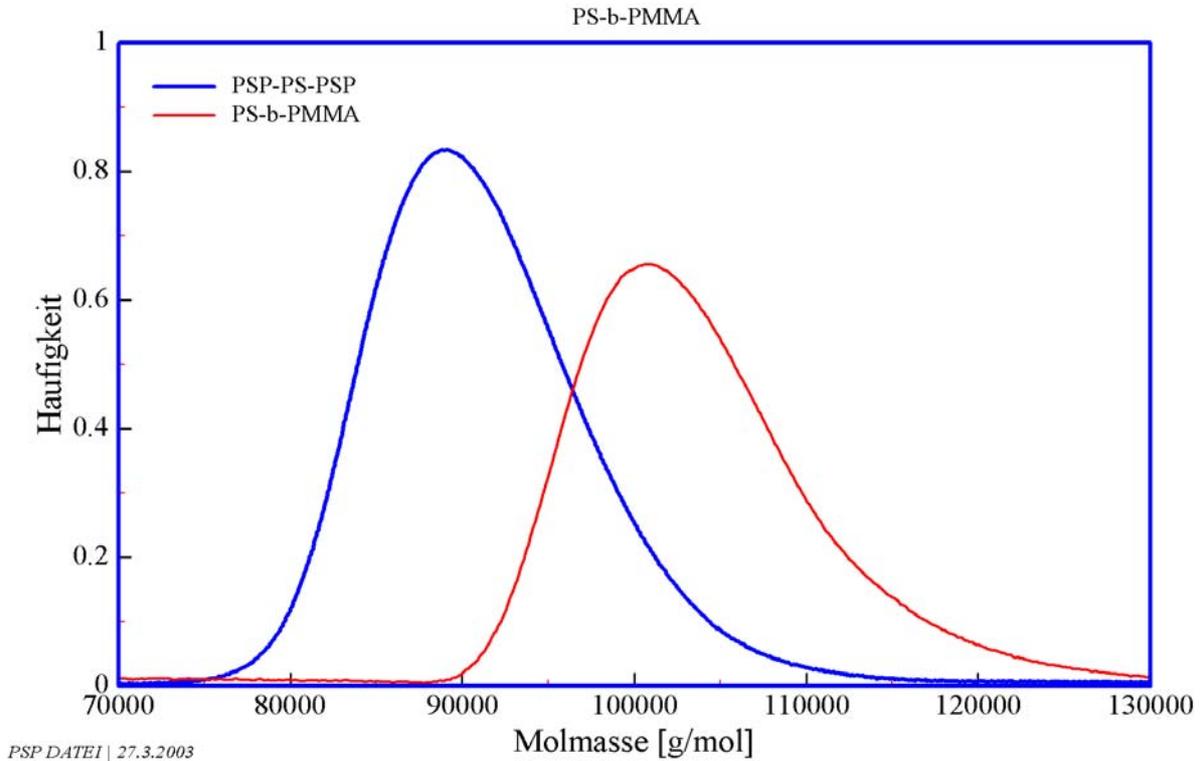


Abbildung 31: GPC-Chromatogramme des aktiven Polystyrols und des Copolymers PS-b-PMMA.

Ergebnis der GC-Messung des PS-b-PMMA:

M_n	105160 [g/mol]
M_w	237663 [g/mol]
M_w/M_n	2,26

Aus dem Chromatogramm der aktiven Polystyrol und der Copolymer PS-b-PMMA ist zu sehen, dass das erhaltene Copolymer PS-b-PMMA einen monomodalen Verlauf mit höherer Molmasse und breiterer Molmassenverteilung.

Einwaage:

	Gewicht [g]
MMA	200
Toluol	690
ρ Kg/m ³	885
Cp j/kg.k	1897

Vorlage:

	M [g]	Masse [g]	Molarität	Cp
MMA	200	100,12	1,99760288	2526 J/kg.K
Toluol	710	92,14	7,70566529	158 J/mol.K
PSP*	7,6	136	0,05588235	-

*[PSP]= 0,07 Mol/l; Da für PSP keine Daten vorliegen, werden Werte des PS genommen,

mit einer Dichte $\rho = 1000 \text{ Kg/m}^3$ und ein Cp von 2000 J/Kg. K gewählt.

Anschließend wird der Endumsatz durch GC-Messung bestimmt, es wird ein Endumsatz von = 68 % erhalten.

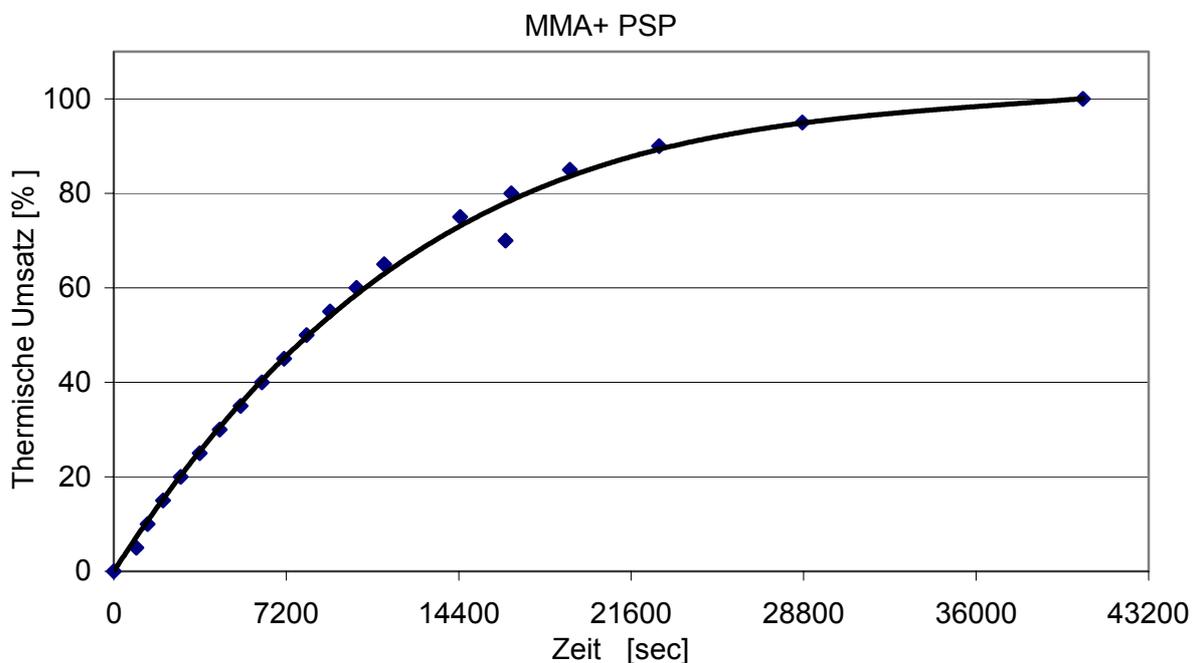


Abbildung 33: Thermische Umsatz der Polymerisation von Methylmethacrylat mit Polystyrolperoxid als Initiator

Nach einer Reaktionszeit von 6 Stunden kommt es zu keiner weiteren Initiierung des Monomers Methacrylat, das Polystyrolperoxid ist total verbraucht, und somit beträgt die Halbwertszeit des Polystyrolperoxids bei 80°C einen Wert von ca. 3 Stunden.

14 Die quantitative Umsatzbestimmung der Polymerisation von Methacrylat mittels GC und FTIR

Die radikalische Polymerisation von Methacrylat initiiert mit Polystyrolperoxid als Initiator - wird mittels FTIR untersucht, dazu werden die Konzentrationsveränderungen durch Anwendung des Lambert-Beer'schen Gesetzes erfolgen:

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\epsilon_i c_i d$$

mit $I(\nu)$: Intensität des eingestrahnten IR-Strahls

$I_0(\nu)$: Intensität des IR-Strahls bei Probenaustritt

$\epsilon(\lambda)$: dekadischer molarer Extinktionskoeffizient

c : Konzentration

d : Schichtdicke (bei ATR Eindringtiefe)

Zur Ermittlung der Absorption Banden wurden daher zunächst Spektren der reinen Edukte MMA aufgenommen und mit Literaturspektren verglichen. Zur Auswertung werden aller möglichst isolierte Banden verwendet, welche eine bekannte Schwingung werden kann. Um die Zuordnung einzelner Banden zu den entsprechenden Molekülschwingungen wurde die Polymerisation von Methacrylat in Cumol durchgeführt, dadurch zeigt sich welche diese ab- und zunimmt.

Tabelle 13: Verwendete Absorptionsbanden der Methacrylat zur IR-Analytik

verwendete Banden [cm^{-1}]
703
727
825
915
1300
1635

15 Die quantitative Umsatzbestimmung der Methylmethacrylat Polymerisation mittels GC-Mesungen und FTIR

Methylmethacrylat und Cumol wurden in einem thermostatisierbaren, doppelwandigen Glasreaktor eingewogen durch mehrfaches Evakuieren und Belüften mit Stickstoff wird der Einsatz von den restlichen Spuren von Sauerstoff befreit. Nach Aufnahme eines Hintergrundspektrums (Luft), wurde die Sonde des ATR-IR-Spektrometers in die Lösung eingetaucht und unter Rühren mit Hilfe eines Thermostaten auf Reaktionstemperatur 75°C erwärmt. Die gewünschte Menge an Initiator PSP wird gewogen und in Cumol als Lösemittel gelöst. Es wurden einigen Spektren der Lösung vermessen mit einer Akkumulationszeit von je 64 Scans, anschließend wurde in Cumol gelöst Polystyrolperoxid Initiator auf einen Schlag zugespritzt. Der Reaktionsverlauf kann anhand Spektrum-Aufnahme IR-spektroskopisch verfolgt werden

Die Auswertung erfolgte mit der React-IR[®] Software. In dem eine 1-Punkt-Basislinie zu wählen und die Peakfläche der MMA-Bande zu bestimmen. Die Peakflächen sind von Anfang an in den ersten Spektren ohne Initiator Zusatz auf Null Normiert wurden und dienen dabei zur Konzentrationen Umrechnung.

Durchführung:

In einem Glasreaktor wird 50,9g MMA in 45,9g Cumol zugelegt und unter Stickstoff auf 75°C auf geheizt. Die Reaktion wird gestartet durch Zugabe von 1,345g PSP in 5g Cumol.

Dabei ist die Konzentration von PSP ca. 0,087 mol/l.

Ergebnis der GC-Mesungen:

Polymerisationszeit [h]	Umsatz in %
0,8	17,4
1,3	32,3
1,7	36,1
2,1	44,1
2,6	51,8
3	58,6
3,5	64,8

Für die FTIR-Auswertung wird der Verlauf jeder Absorption-Bande dargestellt. Ein quantitativ linearer Zusammenhang der Abschwächung und oder Verstärkung der Absorption wird durch das Lambeerschen-Gesetz geprüft.

$$A = \varepsilon * l * C$$

Mit:

A : Absorption

C : Konzentration

ε : Extinktionskoeffizient

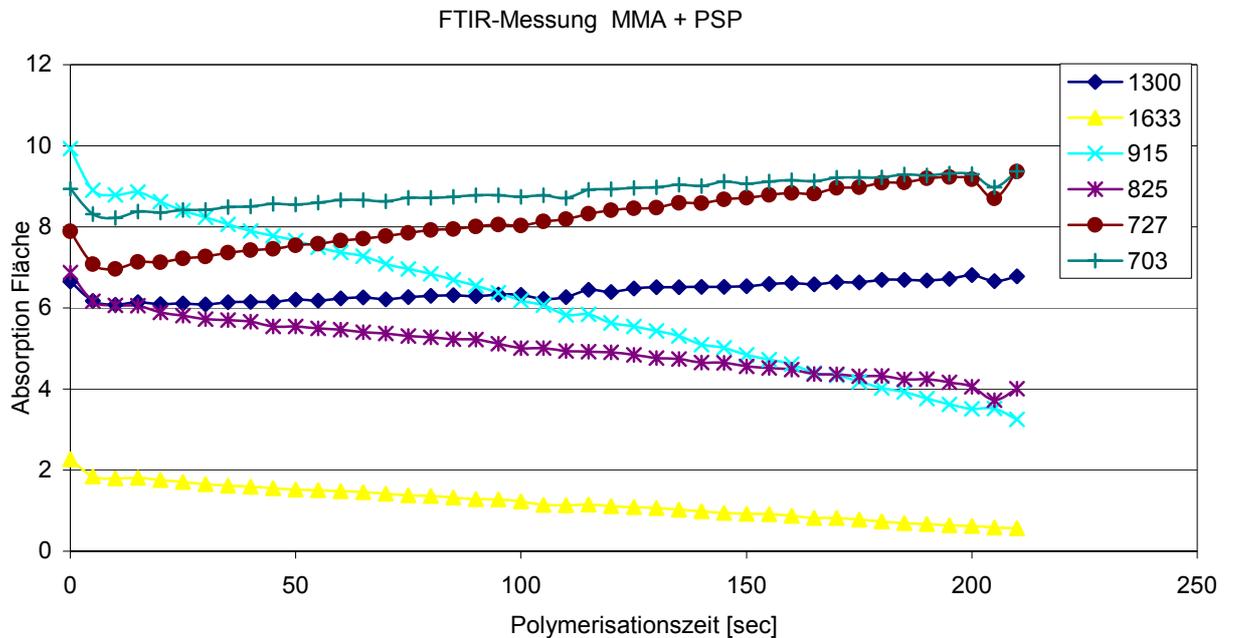


Abbildung 34: Ab- und Zunahme der verschiedenen Absorptionsbanden der Polymerisation von Methylmethacrylat initiiert mit Polystyrolperoxid.

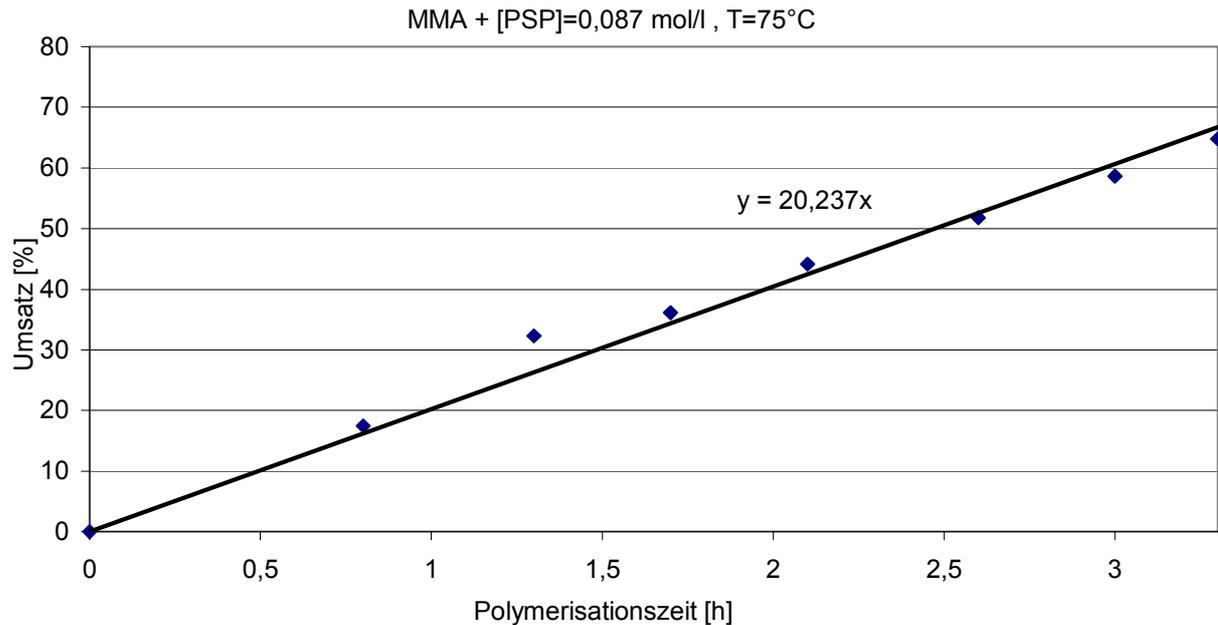


Abbildung 35: Umsatz der Polymerisation von Methylmethacrylat mit Polystyrolperoxid als Initiator

Da $[PSP] = 0,087 \text{ mol/l}$ und $K = 2,45 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

wird eine Polymerisationsgeschwindigkeit von $R_p = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ermittelt.

Mittels FTIR und GC ist möglich die Polymerisation von Methylmethacrylat unter Verwendung von Polystyrolperoxid als Initiator online zu verfolgen, allerdings wird bei der Zersetzung von Polystyrolperoxid Formaldehyd freigesetzt, was zur Blasenbildung führt, und dadurch wird die Messung gestört.

16 Einfluss der Initiatoranfängskonzentration auf den Reaktionsverlauf und der mittleren Molmassen

Im vorgehenden Kapitel.12 wird gezeigt, dass das erhaltene Polystyrolroxid die Polymerisation von Styrol bzw. Methylarylat auslöst. Das Polymerisationsprodukt wurde anhand von $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ identifiziert und durch GPC-Messungen charakterisiert, es wurde ein Polystrol bzw. Polymethylmethacrylat mit hoher Molmassen und breiter Molmasenverteilung erhalten.

Da die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation von der Radikalkonzentration abhängig ist, scheint es nutzvoll, Versuche mit verschiedenen Initiatoranfängskonzentrationen durchzu-

führen, um festzustellen, welchen Einfluss die Erhöhung der Initiatoranfängskonzentration auf den Reaktionsverlauf und die Produkteigenschaften hat. Interessent ist, ob bei der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat unter Verwendung von Polystyrolperoxid als Initiator, führt eine Erhöhung der Initiatoranfängskonzentration zu einen schnellen Anstieg des Umsatzes und somit verkürzt sich die Polymerisationszeit und gleichzeitig werden dabei hohe mittlere Molekulargewichte des gebildeten Polymerisats erhalten.

Zunächst sollte festgestellt werden, ob bei Polystyrolperoxid gegenüber der mit Monoradikalen ausgelösten Polymerisation ein höherer Polymerisationsgrad auftritt. Das Auftreten eines höheren Polymerisationsgrades bei der Initiierung mit Polystyrolperoxid hätte die Annahme unterstützt, dass bei der Initiierung, es zu einem schnellen Anstieg des Umsatzes führt und somit verkürzt sich die Polymerisationszeit und gleichzeitig werden dabei hohe mittlere Molekulargewichte des gebildeten Polymerisats erhalten.

Da beim Polystyrolperoxidzerfall neben Monoradikalen auch Biradikale gebildet werden können, die Bildung von Biradikalen wird sich durch einen exponentiellen Anstieg der Zeit-Umsatz-Kurve ausdrücken, können daher Aussagen in Hinsicht auf den Zerfallmechanismus des Initiator Polystyrolperoxid gemacht werden.

Die Bestimmung des Effektes der Initiatoranfängskonzentration auf die Polymerisationsgeschwindigkeit und der mittleren Molmassen der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat initiiert mit Polysterolperoxid als Initiator, erfolgte durch eine Versuchsreihe, wobei die Monomerkonzentration und Reaktionstemperatur jedoch konstant gehalten und nur Initiatoranfängskonzentrationen erhöht wurden. So nimmt das Radikalangebot zu, und somit ist der Umsatz und das Molekularengewicht nur von der Initiatorkonzentration abhängig. Es wird für die verschiedene Initiatorkonzentration das Verhalten der Zeit-Umsatz-Kurven und Molmassen-Entwicklung im Verlauf der Polymerisationszeit gegenüber dargestellt, evaluiert und in Zusammenhang gebracht.

Um den Einfluss der Initiatoranfängskonzentration auf die Polymerisation von Methylmethacrylat durch Polystyrolperoxid als Initiator zu ermitteln, wurden alle reaktionsbeeinflussenden Parameter bis auf die Temperatur selbst konstant gehalten. Die Versuche wurden bei einer Temperatur von 75°C durchgeführt, die Initiatoranfängskonzentration betrug 0,016; 0,033 und 0,07mol/l und durch die gaschromatographische Restmonomergehaltbestimmung können detaillierte Aussagen über das Polystyrolperoxid bzw. Initiierungsverhalten des Polystyrolperoxids gemacht werden.

Monomer Vorbereitung:

Zur Entstabilisierung von Methylmethacrylat (Merk purum, 99%, mit Butyl-brenzkatechin stabilisiert) wird zum Entfernen des Stabilisators zweimal mit 30%-iger wässriger Kalium-

hydroxidlösung ausgeschüttelt, bis die wässrige Phase farblos erscheint. Anschließend wird wiederholt mit destilliertem Wasser gewaschen, die organische Phase abgetrennt mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die Destillation erfolgt unter Vakuum bei 24 Torr und 47°C über eine Vigreux Kolonne. Das Destillat wird unter Stickstoff für eine weitere Benutzung im Gefrierschrank bei -4°C aufbewahrt. Die für die Polymerisation benötigten Lösungsmittel, wie THF und Cumol standen frisch destilliert.

16.1 Polymerisation mit [PSP] = 0,016 mol/l

Die Bestimmung der Polymerisationsgeschwindigkeit unter Verwendung von Polystyrolperoxid als Initiator der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat erfolgt, in dem in sechs Schlenkrohre jeweils auf einer Analysenwaage die gewünschte Menge an Methylmethacrylat, Polystyrolperoxid und Cumol eingewogen. Durch mehrfaches Evakuieren und Belüften mit Stickstoff wird der Einsatz von den restlichen Spuren von Sauerstoff befreit und anschließend auf 75°C (Wasserbad) aufgeheizt. Die Polymerisationszeit betrug 1, 2, 3, 4, 6 und 8 Stunden. Durch Stickstoffabkühlung wird die jeweilige Polymerisation rasch abgebrochen und durch Zugabe des Inhibitors Hydrochinon eine weitere Initiierung inhibiert. Die Umsatzbestimmung erfolgt durch GC-Messungen unter Verwendung von nBA als internem Standard.

Polymerisationsansätze

Polymerisationszeit [h]	MMA [g]	MMA [mol/l]	Cumol [g]	PSP [mol/l] · 10 ⁻³	Umsatz %
1	10	4,45	10,11	15,8	1,23
2	10	4,4	10,32	16	3,54
3	10	4,38	10,41	16	5,62
4	10	4,4	10,3	15,9	8,51
6	10	4,47	10,03	15,8	24,6
8	10	4,46	10,05	15,8	34

- 0,4890g PSP in 101,3g Cumol

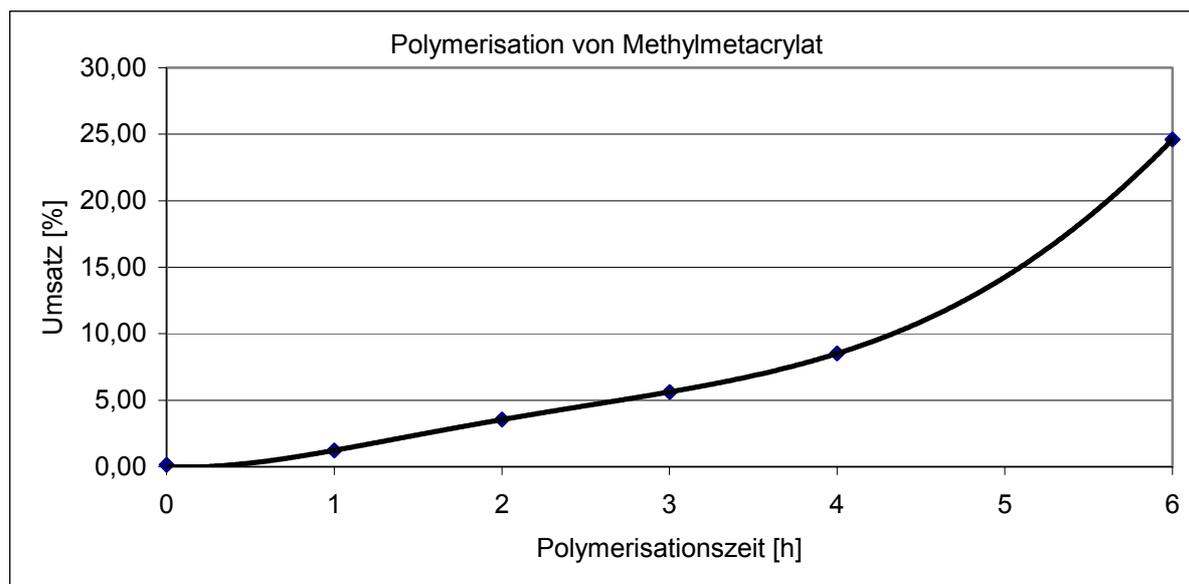


Abbildung 36: Methylmethacrylat Polymerisation mit $PSP=0,016 \text{ mol/l}$ bei 75°C

Die Ergebnisse der GC-Messungen zeigen, dass bis einer Polymerisationszeit von 4 Stunden gerade ein Umsatz von 8,5% erzielt wurde und nach 6 Stunden wird ein Umsatz von 25% erhalten. Der plötzliche Umsatz-Anstieg nach 4 Stunden wird auf einer Beschleunigung der Zersetzung des Initiators zurückgeführt. Die entsprechenden Messungen der zeitlichen Umsätze zeigten keinen linearen Anstieg aber einen Steilanstieg, und daraufhin wurde keine Polymerisationsgeschwindigkeit ermittelt.

16.2 Polymerisation mit $[PSP] = 0,033 \text{ mol/l}$

Zur experimentelle Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit der Methylmethacrylat Polymerisation unter Verwendung von Polystyrolperoxid als Initiator mit einer Initiatoranfangskonzentration von $0,033 \text{ mol/l}$, wird eine Versuchsreihe von vier Schlenkrohre parallel angesetzt, die sich im Verhältnis Monomer Initiator kaum unterscheiden. Auf einer Analysenwaage wird die gewünschte Menge an Methylmethacrylat und Initiator PSP gelöst in Cumol in jeweiligen Schlenkrohr eingewogen und unter Rühren mit Stickstoffstrom entgast. Anschließend werden die Schlenkrohre im temperierten Wasserbad auf 75°C aufgetaucht. Die Polymerisationszeit betrug: 1, 2, 3 und 4 Stunden. Nach Beendigung der jeweiligen Polymerisationsversuch wird die Polymerisation mit Hydrochinon inhibiert. Zur Umsatzbestimmung wurden Proben entnommen und gaschromatographisch durch GC-Messungen und unter Verwendung von nBA als internem Standard vermessen. Vom dem nicht umgesetzten Methylmethacrylat und das Lösungsmittel wurde in eine Kühlfalle einkondensiert, das Polymerisat wird in THF gelöst und mit Methanol ausgefällt.

Polymerisationsansätze

Polymerisationszeit [h]	MMA [g]	MMA [mol/l]	Cumol* [g]	PSP [mol/l] · 10 ⁻³	Umsatz in %
1	10,04	4,47	10	32,9	9
2	10,26	4,52	10	32,6	15,5
3	10,04	4,47	10	32,9	24,8
4	10,01	4,47	10	33	34,1

* 0,505g PSP in 50,3g Cumol

Beim Versuch die Polymerisation von Methylmethacrylat über 5 Stunden durchzuführen, wurde Aufgrund eines Anstiegs der Viskosität die Reaktionsansatz abgebrochen, da unter solchen Bedingungen es nicht mehr möglich war , den Ansatz weiter zu rühren.

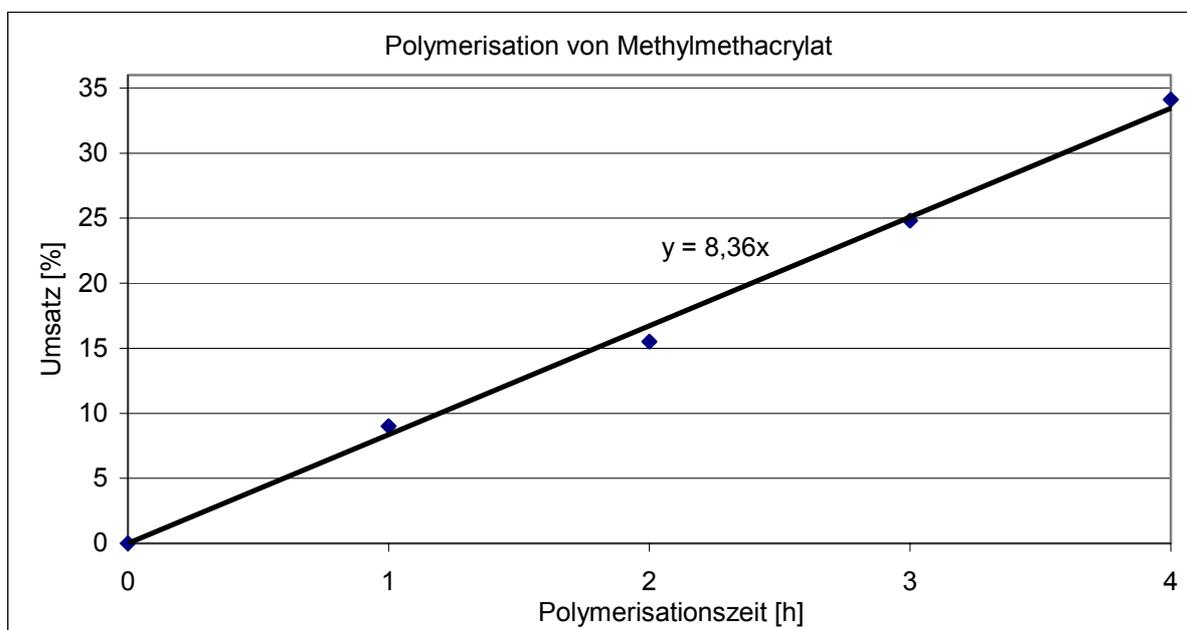


Abbildung 37: Polymerisation von Methylmethacrylat mit $PSP=0,033 \text{ mol/l}$ bei 75°C

Die Ergebnisse der GC-Mesungen zeigen, dass eine Erhöhung der Initiatorkonzentration auf $0,033 \text{ mol/l}$ Erwartungsgemäß zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit führen wird, der Umsatz steigt linear mit der Polymerisationszeit stetig, somit kann die Initiierung im vorliegenden Fall nur durch Monoradikale⁷ erfolgen. Dies bestätigt, dass aus dem thermischen Zerfall des Polystyrolperoxids nur Monoradikalen entstehen werden, da sonst die Bildung von Biradikalen zu einem exponentiellen Verlauf der Zeit- Umsatz-Kurve führen würde.

Da $[PSP]= 0,033 \text{ mol/l}$ und $K=1,02 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

⁷ Monoradikal kann ohne Peroxidgruppe sein, oder als wachsende Radikalkette mit ein oder mehreren intakten Peroxidgruppen sein.

wird eine Polymerisationsgeschwindigkeit von $R_p = 1,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ermittelt.

Es ist zu bemerken, dass die Polymerisation von Methylacrylat unter Verwendung von Polystyreneperoxide als Initiator zu hohem Umsatz führt, im Vergleich mit BPO oder AIBN unter gleichen Reaktionsbedingungen, ist Polystyreneperoxid ein guter Beschleuniger.

16.3 Polymerisation mit $[\text{PSP}] = 0,07 \text{ mol/l}$

Für diese Versuchsreihe werden fünf Schlenkrohre parallel angesetzt, die sich im Verhältnis Monomer Initiator kaum unterscheiden. Auf einer Analysenwaage wird im jeweiligen Schlenkrohr die gewünschte Menge an Methylmethacrylat und der Initiator PSP gelöst in Cumol eingewogen, durch mehrfaches Evakuieren und Belüften mit Stickstoff wird der Einsatz von den restlichen Spuren von Sauerstoff entfernt. Anschließend werden die verschlossenen Schlenkrohre unter Rühren auf 75°C (Wasserbad) aufgeheizt. Die Polymerisationszeit wird: 1, 2, 3, 4 und 5 Stunden betragen. Durch Zugabe des Inhibitors Hydrochinon und Eintauchen im flüssigen Stickstoff wird die Polymerisation rasch abgebrochen. Die Umsatzbestimmung erfolgt durch GC-Messungen unter Verwendung von nBA als interner Standard. Danach wurde vom nicht umgesetzten Methylmethacrylat und das Lösungsmittel in eine Kühlfalle inkondensiert. Das Polymerisat wird in THF gelöst und mit Methanol ausgefällt.

Polymerisationsansätze

Polymerisationszeit [h]	MMA [g]	MMA [mol/l]	Cumol [g]	PSP [mol/l] · 10 ⁻³	Umsatz %
1	9,94	3,64	14,14	69,9	12,6
2	9,96	3,64	14,16	69,9	24,1
3	10,38	3,64	14,75	69,9	39,9
4	9,94	3,64	14,13	70	52,5
5	9,94	3,64	14,13	70	65,7

*1,35g PSP in 75g Cumol

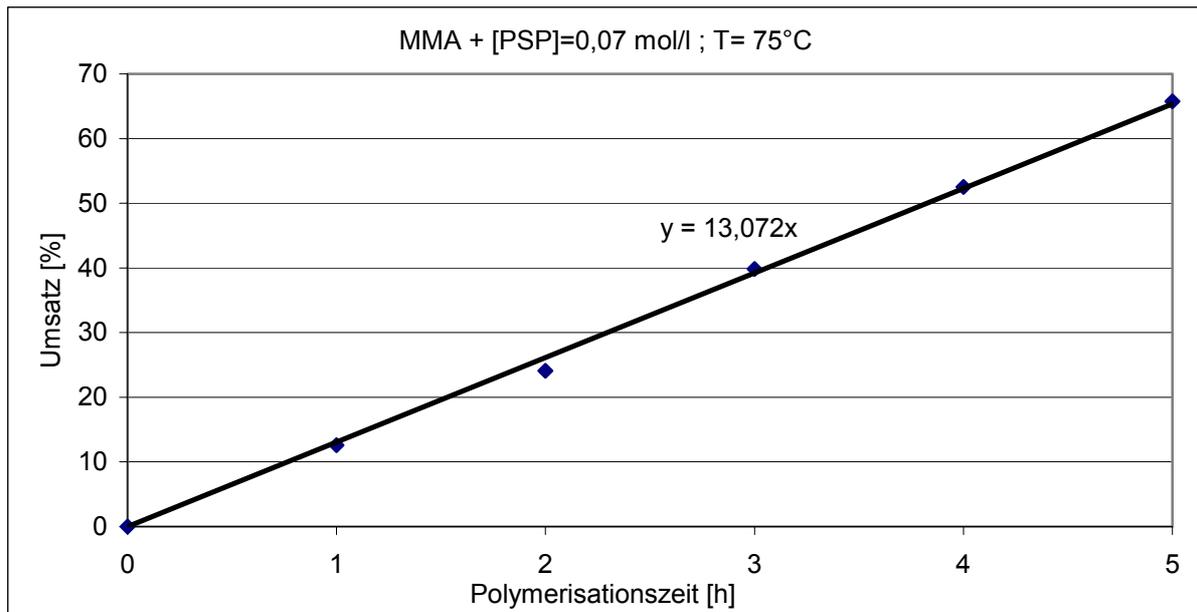


Abbildung 38: Polymerisation von Methymethacrylat mit $[PSP]=0,077 \text{ mol/l}$ bei 75°C

Die Ergebnisse der GC-Mesungen bestätigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation von Methymethacrylat unter Verwendung von Polystyrolperoxid als Initiator, mit steigenden Initiatoranfängskonzentrationen steigt. Eine Erhöhung der Initiatoranfängskonzentration bewirkt eine Erhöhung der Radikalkonzentration, die wiederum eine Beschleunigung der Polymerisation. Bei Verwendung von höheren Initiatoranfängskonzentrationen wird eine hohe Ausbeute erzielt, was zu einem schnellen Erreichen höher Umsätze führt und somit verkürzen sich der Polymerisationszeiten.

Die verschiedenen Auftragungen des Umsatzes gegen der Zeit mit der Initiatoranfängskonzentration von $[PSP]= 0,033$ und $0,07 \text{ mol/l}$ zeigen das ein linearer Anstieg der Umsatz mit der Polymerisationszeit besteht, und ist es davon auszugehen, dass in diesem Konzentrationsbereich der Polystyrolperoxidzerfall nur (oder überwiegend) über Monoradikale läuft, somit erfolgt die Initiierung nur durch Monoradikale, die Bildung von Biradikale ist damit ausgeschlossen.

Da $[PSP]= 0,07 \text{ mol/l}$ und $K=1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

wird eine Polymerisationsgeschwindigkeit von $R_p=1,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ermittelt.

Es ist zu bemerken, dass die Polymerisation unter Verwendung von Polystyreneperoxid als Initiator zu hohem Umsatz führt, im Vergleich mit BPO oder $[\text{Luperox-2,5-2,5}]^{115}$ unter gleichen Reaktionsbedingungen ist Polystyreneperoxid ein guter Beschleuniger wie $[\text{Luperox-2,5-2,5}]$.

16.3.1 Molmassenverteilung mit $[PSP]=0,016 \text{ mol/l}$

Der Einfluss der Erhöhung der Initiatoranfangskonzentration von Polystyrolperoxid auf die mittleren Molmassen bei der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat, lässt sich durch Verwendung von drei verschiedenen Initiatoranfangskonzentration ermitteln. Dadurch ist es möglich, für jede eingesetzte Initiatoranfangskonzentration die Entwicklung der erhaltenen mittleren Molmassen im Verlauf der Polymerisation zu verfolgen und die Entwicklung der mittleren Molmassen in Abhängigkeit von den verwendeten Initiatoranfangskonzentrationen gegenüber darzustellen und zu vergleichen.

Zunächst sollte festgestellt werden, ob eine Erhöhung der Initiatoranfangskonzentration des Polystyreneperoxids gegenüber der mit Monoradikalen ausgelösten Polymerisation von Methylmethacrylat zur hohen Molmassen und engeren Molmassenverteilungen des gebildeten Polymers führt.

Molmassenverteilung mit $[PSP]=0,016 \text{ mol/l}$

Polymerisationszeit [h]	M_p	M_n	M_w	M_w / M_n
2	28696	53749	148106	2,75
3	29163	56613	154143	2,72
4	59866	66453	170381	2,11
6	205970	200777	410546	2,04
8	324980	305523	584370	1,91

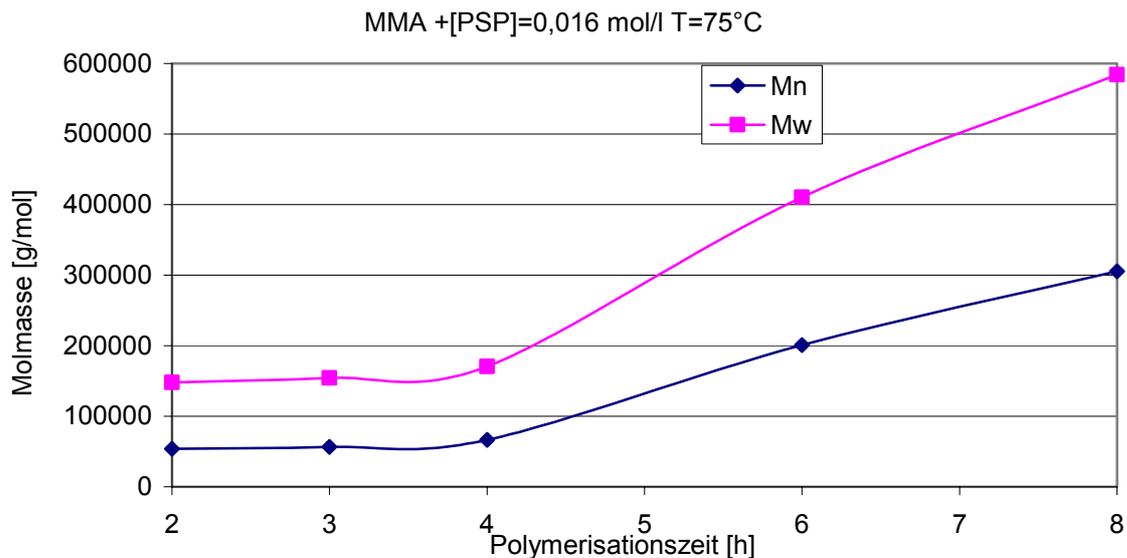


Abbildung 39: Verlauf der mittleren Molmassen mit $[PSP]=0,016 \text{ mol/l}$

Aus der Abb. 39 wird gezeigt, dass bei Verwendung von Polystyrolperoxid als Initiator der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat bei 75°C mit einer Initiatoranfangskonzentration von 0,017 mol/l die Reaktionsgeschwindigkeit sehr langsam ist, hohe Umsätze und hohe mittlere Molmassen können nur nach einer verlängerten Polymerisationszeit erzielt werden.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen, dass bei Verwendung von einer Initiatoranfangskonzentration 0,017 mol/l zu Beginn der Reaktion bei niedrigen Umsatzgraden die gemessenen Zahlmittel und Massenmittel deutlich klein sind und weit aus einander liegen werden. Bei steigenden Umsätze ca. nach 4 Stunden, werden die gemessenen Zahlmittel und Massenmittel mit dem Umsatz zulegen und nahe zusammen liegen. Damit ist klar dass, zu Beginn der Polymerisation bei niedrigen Umsatzgraden nur kleinkettige Radikale erzeugt werden, diese werden im Verlauf der Polymerisation anwachsen und somit steigen deutlich mit der Polymerisationszeit die gemessenen Zahlmittel und Massenmittel. Die Polydispersität nimmt ab, da im Verlauf der Polymerisation die Zahlmittel und Massenmittel mit dem Umsatz zulegen und näher zusammen liegen werden.

16.3.2 Molmassenverteilung mit [PSP]=0,033 mol/l

Polymerisationszeit [h]	M_p	M_n	M_w	M_w / M_n
1	178217	178420	283818	1,59
2	185620	190587	303818	1,59
3	209644	172673	326030	1,89
4	221206	213133	368873	1,73

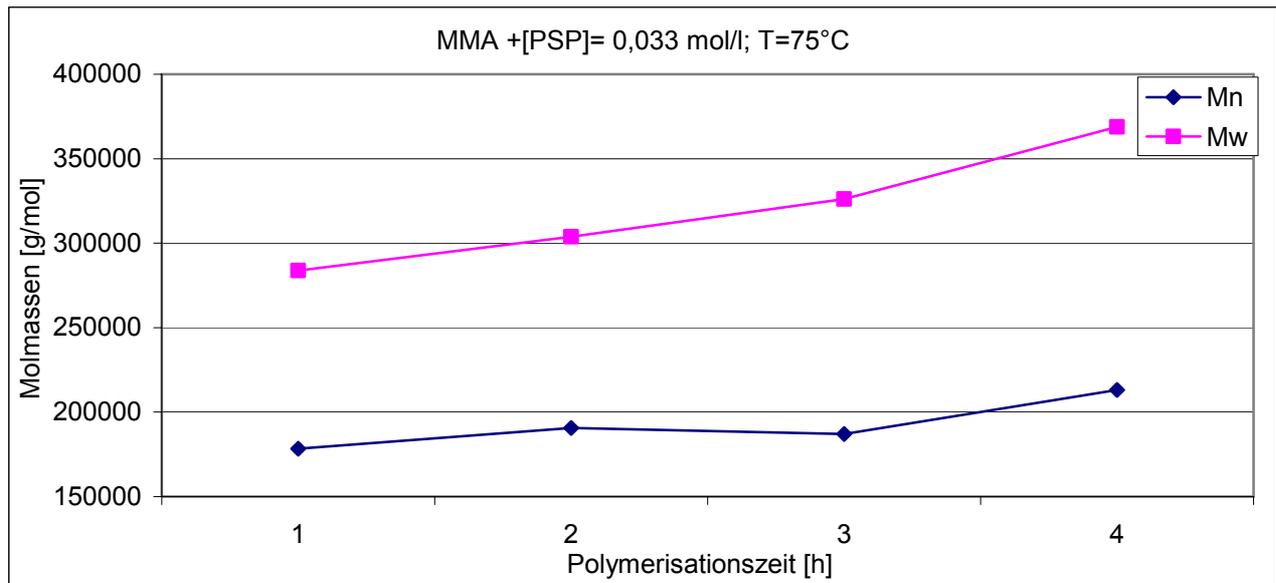


Abbildung 40: Verlauf der mittleren Molmassen mit $[PSP]=0,033 \text{ mol/l}$

In der Abb. 40 ist deutlich zu erkennen, dass durch Erhöhung der Initiatoranfängerkonzentration wie erwartet, aus dem Einsatz von Polystyrolperoxid als Initiator der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat zu Beginn der Reaktion höhere Zahlmittel und Massenmittel erzielt werden und die Zahlmittel und Massenmittel liegen nahe zusammen. Im Verlauf der Polymerisationszeit wird die Zunahme der Zahlmittel und Massenmittel mit dem Umsatzanstieg sich fortsetzen, dies deutet daraufhin, dass die Polymerketten noch die Möglichkeit haben Monomeren anzulagern. Als folglich wird im Verlauf der Polymerisationszeit, solange die Radikalkonzentration an wachsende Radikalketten mit noch intakten Peroxidgruppen die Radikalkonzentration an Monoradikale überliegend ist, mit steigenden Umsätze keine Molmassen Reduzierung zu erwarten sein, im Gegenteil werden die Radikalketten immer noch die Möglichkeit haben, Monomere anzulagern und zu wachsen.

Der Vergleich des Verlaufs der mittleren Molmassen und der Molmassenverteilung der Polymerisation von Methylmethacrylat unter Verwendung einer Initiatoranfängerkonzentration von 0,017 und 0,033 mol/l zeigt, dass bei niedrigen Initiatoranfängerkonzentration z.B. bei 0,017 mol/l höhere mittlere Molmassen nur nach einer verlängerten Polymerisationszeit erzielt werden, die Erhöhung der Initiatoranfängerkonzentration auf 0,033 Mol/l bewirkt keine Reduzierung der mittleren Molmassen, sondern es werden höhere Zahlmittel und Massenmittel schon bei niedrigen Umsätzen erzielt und dieser Trend setzt sich mit zunehmenden Umsätzen fort.

Aus den gemessenen Polydispersionsindex ergibt sich kein signifikanter Hinweis auf Zunahme der Uneinheitlichkeiten als Folge der Erhöhung der Initiatoranfängerkonzentration, bei Verwendung von einer Initiatoranfängerkonzentration von 0,017 mol/l wurde jedoch ein Polydispersitätsindex von über zwei erhalten, im Gegenzug führt eine Erhöhung der Initiatoranfängerkonzentration zur verbesserten Einheitlichkeit.

16.3.3 Molmassenverteilung mit [PSP]=0,07 mol/l

Polymerisationszeit [h]	M_p	M_n	M_w	M_w/M_n
1	178669	142406	271216	1,9
2	161494	134695	242854	1,8
3	168546	157665	249346	1,58
4	152744	143172	241161	1,68

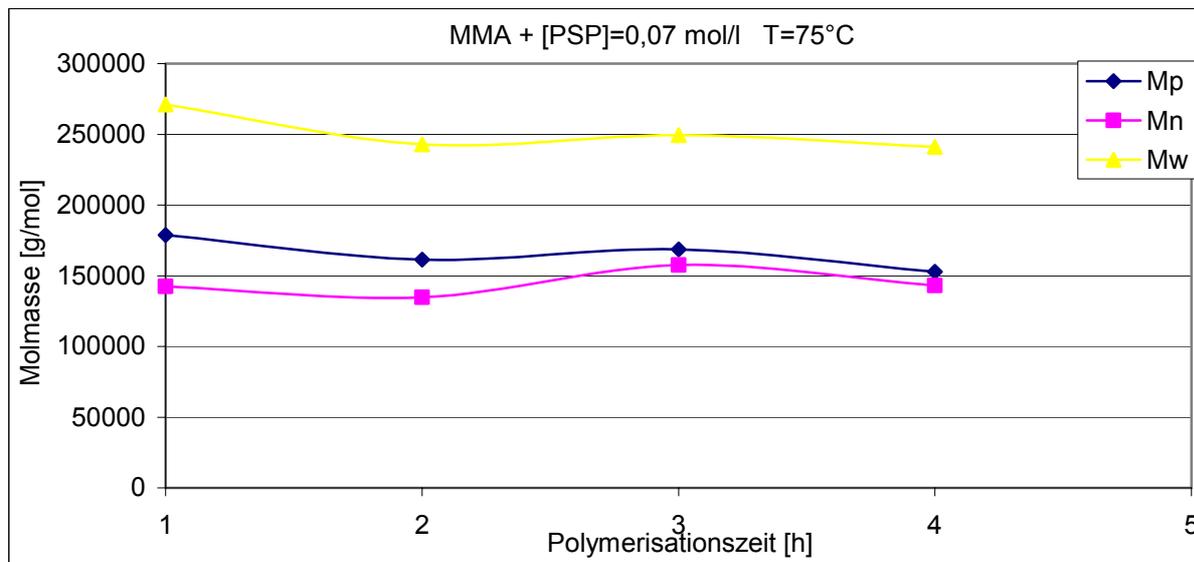


Abbildung 41: Verlauf der mittleren Molmassen mit [PSP]=0,07 mol/l

Eine weitere Erhöhung der Initiatoranfängerkonzentration auf 0,07 mol/l, führt zwar wie erwartet zur Erhöhung des Umsatzes und der Reaktionsgeschwindigkeit, dabei werden die mittleren Molmassen im Verlauf der Polymerisationszeit nur erhalten, sie sind über den ganzen Umsatzbereich konstant.

Durch den schnellen Umsatzanstieg und die damit verbundene Viskositäerhöhung wird die Beweglichkeit der wachsenden Radikalkette mit noch intakten Peroxidgruppen verringert. Dadurch wird die Wachstumsgeschwindigkeit einer Radikalkette mit noch intakten Peroxidgruppen im Vergleich zur Zerfallsgeschwindigkeit sehr klein sein, und somit wird mit steigenden Umsätze überwiegend Monomerradikale gebildet, die wachsende Radikalkette mit noch intakten Peroxidgruppen können nur zur Erhaltung der mittleren Molmassen im Verlauf der Polymerisation beitragen. Im Gegenzug verbessert sich im Verlauf der Polymerisationszeit die Einheitlichkeit des Polymerisationsprodukts.

Aus der Abbildung 39; 40; 41 ist deutlich zu sehen, dass im Allgemeinen eine Erhöhung der Initiatoranfangskonzentration des Polystyrolperoxids als Initiator der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat zur schnellen Umsatzerhöhung bewirkt und somit zur Reduzierung der Polymerisationszeit führt, die Erhöhung der Initiatoranfangskonzentration trägt zu einer Erhöhung bzw. Erhaltung der mittleren Molmassen bei.

17 Poly- α -methylstyrolperoxid

Ziel ist, die Synthese und Charakterisierung von einem Polymerperoxid aus einem substituierten Vinylmonomer wie α -Methylstyrol. Vor allem stehen im Vordergrund der Untersuchungen die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen, wie die Eigenschaft des Polymerperoxids als Polymerinitiator zu fungieren und wie fern die Stabilität und die Initiierungswirkung des Polymerperoxids Einfluss auf die Polymerisation und die Produkteigenschaften haben.

Anschließend werden die experimentellen Ergebnisse der Polymerisation von Methylmethacrylat unter Verwendung von Poly- α -methylstyrolperoxid als Initiator mit den unter Verwendung von Polystyrolperoxid als Initiator bei drei verschiedenen Initiatoranfangskonzentrationen gegenüber dargestellt und in Zusammenhang gebracht. Ein Vergleich ist ebenso wichtig, da durch Vergleich die Zeit-Umsatz-Kurven und der Verlauf der mittleren Molmassen als Funktion der Polymerisationszeit sich die Effekt der β -Substitution auf die Initiierung und die Entwicklung der mittleren Molmassen evaluieren lässt.

17.1 Synthese des Poly- α -methylstyrolperoxid *PASP*

α -Methylstyrol (Merk purum, 99%, stabilisiert mit 0,005% Butyl-brenzkatechin) wird zum Entfernen des Stabilisators zweimal mit 30%-iger wässriger Kaliumhydroxidlösung geschüttelt, bis die wässrige Phase farblos erscheint. Anschließend wird wiederholt mit destilliertem Wasser gewaschen, die organische Phase abgetrennt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die Destillation erfolgt unter Vakuum bei 14 Torr und 47°C über eine Vigreux-Kolonne. Das Destillat wird unter Stickstoff für eine weitere Benutzung im Gefrierschrank aufbewahrt.

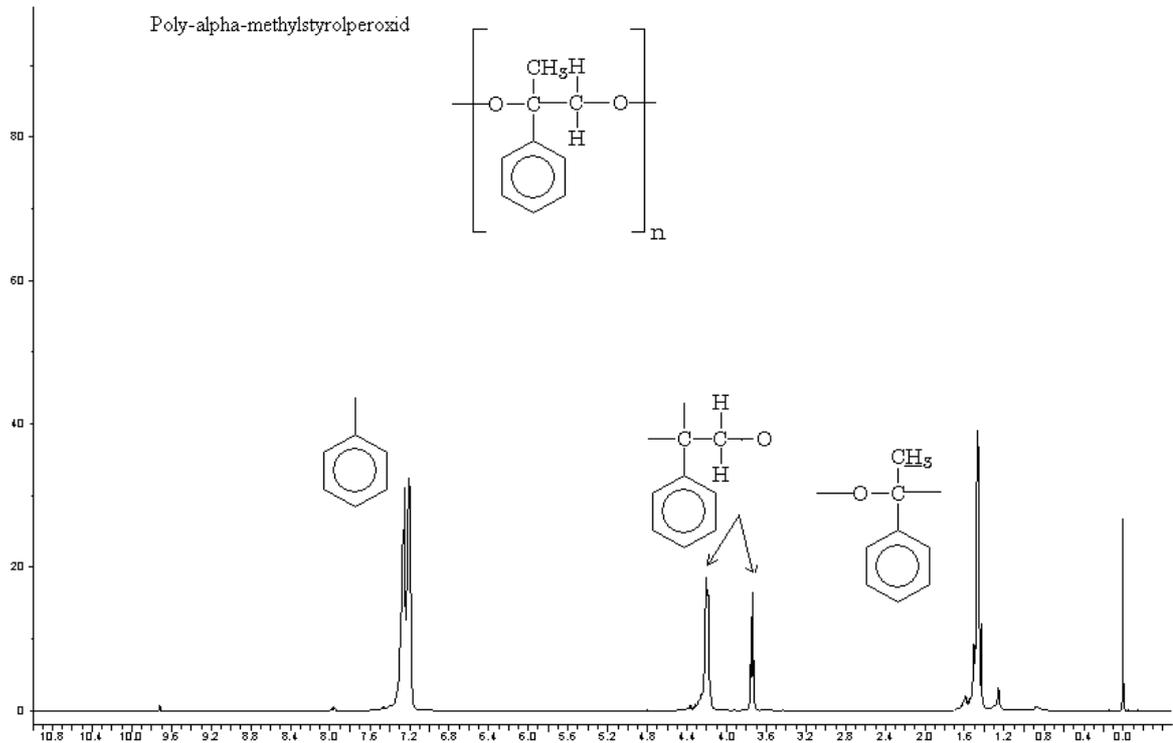
In einem thermostatisierbaren und mit Kühler versehen doppelwandigen Glasreaktor werden 20g α -Methylstyrol und 20g Toluol als Lösungsmittel vorgelegt und unter kräftigem Rühren (ca. 750 U/min) wird Sauerstoff durch einen 1-2 mm breiten Schlauch in die Lösung eingeleitet. Das Reaktionsgemisch wird auf 50°C aufgeheizt. 100 mg AIBN werden in 2 ml Toluol gelöst und auf einem Schlag hinzugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden, in der

der Sauerstoffdruck bei einer Atmosphäre gehalten wird, wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und anschließend α -Methylstyrol in Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit geringer Menge an Toluol gelöst und durch leichtes Umschwenken wird eine kompakte und weiße Masse mit kaltem Methanol ausgefällt. Der alkoholunlösliche Anteil wird isoliert, in einer geringen Menge Toluol gelöst und wieder mit kaltem Methanol ausgefällt. Den letzten Schritt wird zweimal wiederholt, wobei der niedermolekulare Anteil des Produktes abgetrennt und entfernt wird. Das Reaktionsprodukt wird durch Lösen in Toluol und Ausfällen mit kaltem Methanol frei von AIBN; AIBN ist sehr gut in Toluol und Methanol löslich. Der Rückstand wird von Methanol in Vakuum getrocknet bis die Masse konstant war. Die Ausbeute beträgt 35 %. Die Ausbeute der oxidativen Polymerisation von α -Methylstyrol in Benzen¹¹⁶ beträgt ca. 60%.

17.1.1 Identifikation von Poly- α -methylstyrolperoxid *PASP*

Mit dem erhaltenen gummiartigen Poly- α -methylstyrolperoxid *PASP* wurden folgende Messungen durchgeführt:

¹H-NMR, ¹³C-NMR und die Elementaranalyse.

$^1\text{H-NMR}$ von Poly- α -methylstyrolperoxid:Abbildung 42: $^1\text{H-NMR}$ von Poly- α -methylstyrolperoxid.

	Verschiebung in ppm
CH_3	1,46
$-\text{CH}$	3,75
$-\text{CH}$	4,25
$-\text{C}_6\text{H}_5$	7,3

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten ein Singulett für die Protonen einer primären Methylgruppe in der Nachbarschaft eines Sauerstoffatoms bei 1,46 ppm und ein Dublett für die Protonen einer sekundären Methylgruppen in der Nachbarschaft eines Sauerstoffatoms bei 3,75 ppm und 4,25 ppm auf.

$^{13}\text{C-NMR}$, 400MHz, CD_3Cl $\delta[\text{ppm}]$: 142 ppm (C1); 128,7 ppm (C2): 127,9 ppm (C3)
 125,96 ppm (C4) 84,9 ppm (C6); 68 ppm (C5):
 25 ppm (C7)

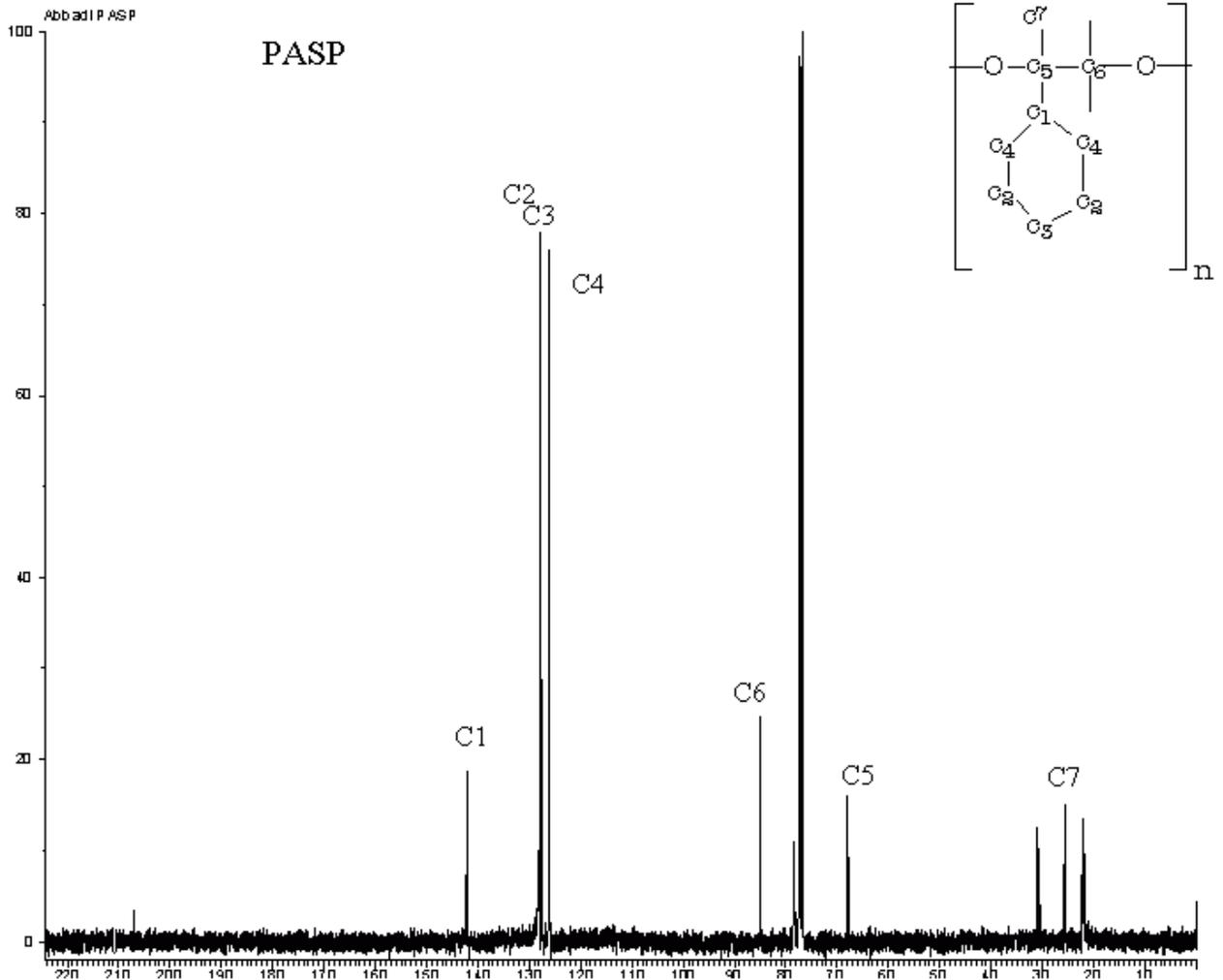


Abbildung 43: $^{13}\text{C-NMR}$ von Poly- α -methylstyrylperoxid.

Die chemischen Verschiebungen des $^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums des hergestellten Poly- α -methylstyrylperoxids *PASP* stimmen überein mit den Verschiebungen die in der Literatur angegebene sind.

1) Elementaranalyse

Ergebnis der Elementaranalyse:

Element	Berechnet [%]	gefunden[%]
C	72	71
H	6,66	7,12
O*	21,33	21,88

*Nicht gemessen- Differenz zu 100%

Durch die Elementaranalyse wird die Zusammensetzung von Poly- α -methylstyrolperoxid bestimmt, dabei wird ein Sauerstoffanteil von ca. 21,9 % bestimmt. Damit liegt in dem Copolymeren PASP das Einbauverhältnis der Comonomere über das $C_9H_{10}/O-O$ -Verhältnis bei einem Wert von 1,02 und bestätigt damit, dass das erhaltene Polyperoxid ein regelmäßige alternierendes Copolymer aus α -Methylstyrol und Sauerstoff ist.

2) Iodometrische Bestimmung des Sauerstoffgehalt:

Auf einer Analysenwaage wird in einem Schlenkrohr 1,0g PASP (6,7mmol) PASP eingewogen und in 1,5 ml Essigsäure gelöst. Durch mehrfaches Evakuieren und Belüften mit Stickstoff wird die Probe von den restlichen Spuren von Sauerstoff befreit. Unter Stickstoff wird innerhalb von einer Minute wird 1 ml 65%iger Iodwasserstoff-Lösung zugegeben. Die Mischung wird kurz (ca. 2 Minuten) auf 100°C erhitzt. In einen 10 ml Iodzahlkolben mit Schliff wurde das Reaktionsgemisch überführt und mit bidestilliertem Wasser bis zur 10 ml Marke verdünnt. Zur Bestimmung des freigewordenen Iodid wird mit 0,01 N Natriumthiosulfat-Lösung rücktitriert, die Äquivalenzpunktbestimmung erfolgt durch Stärke-Lösung als Indikator. Es wurden stets Mehrfachbestimmungen durchgeführt. Für Blindproben wird nur die gleiche Menge an Essigsäure und Iod gewogen und unter Verwendung von Stärke mit 0,01 N Natriumsulfat-Lösung rücktitriert.

Hierbei ergibt sich ein AO-*Wiederfindungsrat* von $93,3\% \pm 1,5$.

Der Massenanteil an Sauerstoff des idealen Poly- α -methylstyrolperoxids PASP 1 zu 1; lässt sich bezogen auf die Molmasse der Verbindung mit der Summenformel ($C_9H_{11}O_2$) berechnen:

Tabelle 14: Massenanteil des idealen Poly- α -methylstyrolperoxids 1 zu 1.

PASP	Massenanteil [%]
C	72
H	6,7
O	21,3

AO-Gehalt= 21,3% ist der aktiv Sauerstoffgehalt ein Ideal PASP in Form 1 zu 1

In einem PASP 1 zu 1 ist das Verhältnis von α -Methylstyrol/Sauerstoff eins, alle Sauerstoff liegen nur in Form O-O-Bindungen, damit entspricht der Sauerstoffanteil der Aktivsauerstoffgehalt des Poly- α -methylstyrolperoxid.

Iodometrische Titration:

		Equivalent	AO _{Wiederfindungsrat} in %
PASP 1:1	1,000 g	6,7 mmol	100
V_1 Na ₂ SO ₄ : 0,01 N	12,7 ml*	-	94,8
V_2 Na ₂ SO ₄ : 0,01 N	12,3 ml*	-	91,8

*Blindprobe 0,2-0,3 ml

mit V PASP = 10 ml , C Na₂SO₄= 0,01N

daraus ergibt sich ein Aktivsauerstoffgehalt von

AO_{PASP} = 19,9%.

Mittlere Molmassenbestimmung anhand GPC-Messung:

Zur Bestimmung der mittleren Molmassen und der Molmassenverteilung wurden die zu untersuchenden Proben zunächst durch Trocknen im Ölpumpenvakuum bis zur Massenkonstant von Methanol befreit, in THF gelöst und anschließend durch Gelpermutationchromatographie untersucht.

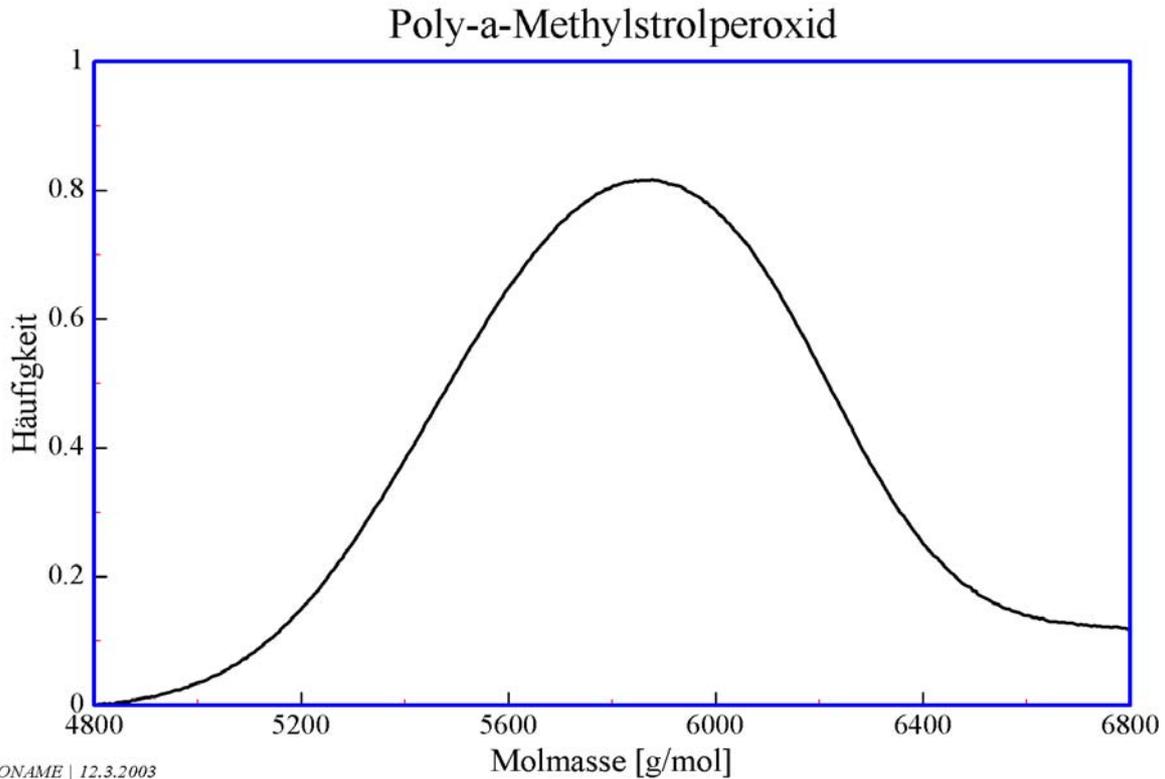


Abbildung 44: GPC-Chromatogramme des Poly- α -methylstrolperoxid.

Aus der Abb. 44 ist zu sehen, dass das GPC-Diagramm des Poly- α -methylstrolperoxid einen monodalen Verlauf aufweist. Das Poly- α -methylstrolperoxid mit einer mittleren Molmasse 6265g/mol eine engere Molmassenverteilung besteht aus ca. 41 α -methystyrol-Peroxid-Einheiten.

Tabelle 15: Mittlere Molmasse des Poly- α -methylstrolperoxids PASP.

PASP	
M_p	5344 g/mol
M_n	6265 g/mol
M_w	8386 g/mol
M_w / M_n	1,34

17.2 Verwendung von Poly- α -methylstrolperoxid als Initiator

Im vorgehenden Kapitel. 17.1.1 wurde gezeigt, dass das erhaltene Poly- α -methylstrolperoxid ein alternierendes Copolymer aus α -methylstyrol und Sauerstoff ist, indem die Polymerkette, eine regelmäßige Kettenstruktur, aus ca. 41 Peroxid-Gruppierungen besteht. Die Peroxidgrup-

pen können unter thermischen Einfluss einen Zerfall eingehen und die Polymerisation auslösen. Es scheint von Interesse, Untersuchungen zur Initiatorwirkung des hergestellten Poly- α -methylstyrolperoxid als Initiator bei der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat zu fungieren durchzuführen.

Daher scheint es sinnvoll, analog zu den in Abschnitt 4 ausführlich beschriebenen Versuchen, Versuche zum Einfluss der Initiatoranfangskonzentration des Polys- α -methylstyrolperoxids auf die Polymerisation von Methylmethacrylat durchzuführen, und somit werden die Ergebnisse der Polymerisation von Methylmethacrylat unter Verwendung von Poly- α -methylstyrolperoxid als Initiator mit der von Polystyrolperoxid als Initiator verglichen, da unter gleichen Reaktionsbedingungen von Temperatur und Initiatoranfangskonzentrationen ein Vergleich möglich zustellen. Anschließend wird der Einfluss der chemischen Struktur bzw. der Substitution durch eine Methylgruppe auf der Reaktivität des Initiators und seiner Initiierungswirkung herangezogen, indem die Einflüsse auf die Umsatz-Zeit Verlauf und der mittleren Molmassen-Entwicklung im Verlauf der Polymerisationszeit ermittelt wird.

17.2.1 Polymerisation mit [PASP]= 0,033 mol/l

Für die Versuchsreihe werden fünf Schlenkrohre parallel angesetzt, die sich im Verhältnis Monomer Initiator kaum unterscheiden. Auf einer Analysenwaage wird in jeweiligen Schlenkrohr die gewünschte Menge an Methylmethacrylat und der Initiator PASP gelöst in Cumol eingewogen durch mehrfaches Evakuieren und Belüften mit Stickstoff wird der Einsatz von den restlichen Spuren von Sauerstoff befreit. Anschließend werden die verschlossenen Schlenkrohre im Wasserbad unter Rühren auf 75°C aufgeheizt, die Polymerisationszeit beträgt 1, 2, 3 und 4 Stunden betragen. Nach Beendigung der Polymerisationen wurden jeweils Polymerisationsansatz durch Eintauchen im flüssigen Stickstoff rasch abgebremst, durch Zugabe des Inhibitors Hydrochinon eine weitere Initiierung inhibiert. Die Umsatzbestimmung erfolgt durch GC-Messungen unter Verwendung von nBA als internem Standard.

Polymerisationsansätze:

Polymerisationszeit [h]	MMA [g]	MMA [mol/l]	Cumol* [g]	PASP [mol/l] · 10 ⁻³	Umsatz [%]
1	4,46	4,46	4,46	35,7	8,7
2	5,125	4,46	5,125	35,7	18,12
3	5	4,46	5	35,7	27,8
4	5,015	4,46	5,015	35,7	41,7

- 0,48g PASP in (20g Cumol)

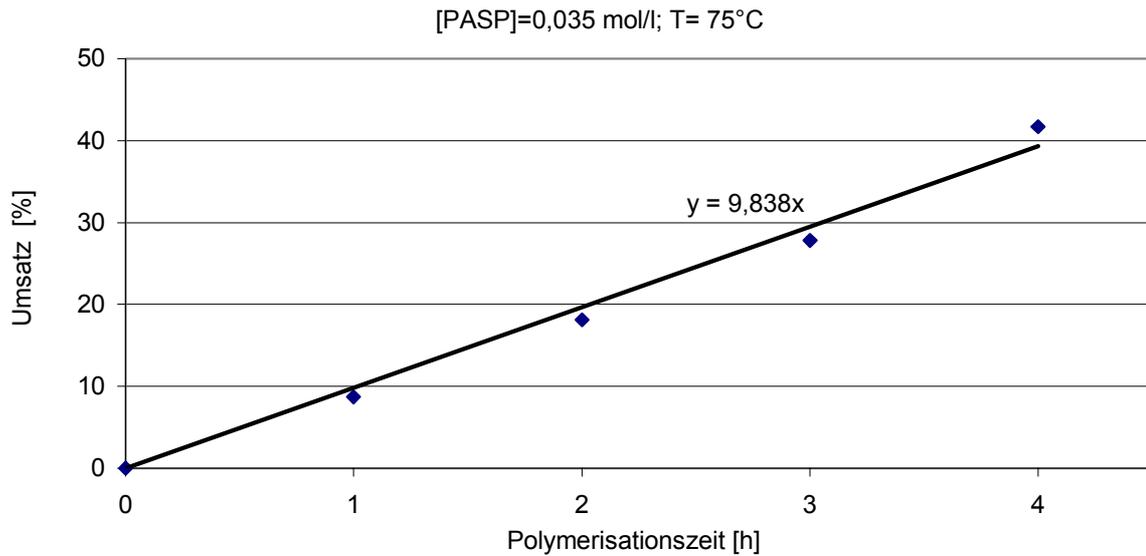


Abbildung 45: Polymerisation von Methylmethacrylat mit [PASP]=0,035 mol/l

Die Ergebnisse der GC-Mesungen bestätigen, dass die Verwendung von Poly- α -methylstyrolperoxid als Initiator die Polymerisation von Methylmethacrylat auslöst. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt stetig mit der Polymerisationszeit und es besteht ein linearer Anstieg des Umsatzes mit der Polymerisationszeit. Somit kann die Initiierung im vorliegenden Fall nur durch Monoradikale erfolgen. Dies bestätigt, dass aus dem thermischen Zerfall des Poly- α -methylstyrolperoxids nur Monoradikale entstehen werden, da sonst die Bildung von Biradikalen zu einem exponentiellen Verlauf der Zeit- Umsatz-Kurve führen würde.

Im Vergleich bei der Verwendung der gleichen Initiatoranfängskonzentration von Poly- α -methylstyrolperoxid anstelle von Poly-styrolperoxid als Initiator, wird ein höherer Umsatz erzielt, was zu einem schnelleren Zerfall von Poly- α -methylstyrolperoxid zurück zu führen ist.

Da [PASP]= 0,035 mol/l und $K=1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

wird eine Polymerisationsgeschwindigkeit von $R_p=1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ermittelt.

17.2.2 Polymerisation mit [PASP]= 0,07 mol/l

Auf einer Analysenwaage wird in einem Schlenkrohr die gewünschte Menge an Methylmethacrylat und der Initiator PASP, gelöst in Cumol eingewogen. Durch mehrfaches Evakuieren und Belüften mit Stickstoff wird der Ansatz von restlichen Spuren von Sauerstoff befreit. Es werden dabei fünf Schlenkröhre parallel angesetzt, die sich im Verhältnis Monomer Initia-

tor kaum unterscheiden. Anschließend werden die verschlossenen Schlenkröhre im Wasserbad unter Rühren auf 75°C aufgeheizt. Die Polymerisationszeit beträgt: 1, 2, 3 und 4 Stunden. Durch Zugabe des Inhibitors Hydrochinon und Eintauchen im flüssigen Stickstoff wird die Polymerisation rasch abgebrochen. Die Umsatzbestimmung erfolgt durch GC-Messungen unter Verwendung von nBA als interner Standard.

Polymerisationsansätze:

Polymerisationszeit [h]	MMA [g]	MMA [mol/l]	Cumol * [g]	PASP [mol/l] · 10 ⁻³	Umsatz [%]
1	5,0	4,43	71,3	5,01	18,86
2	5,0	4,43	71,3	5,01	33,8
3	5,0	4,4	71,4	5,02	52,2
4	5,0	4,4	71,8	5,09	70,44

*0,739g PASP in 30,76g Cumol

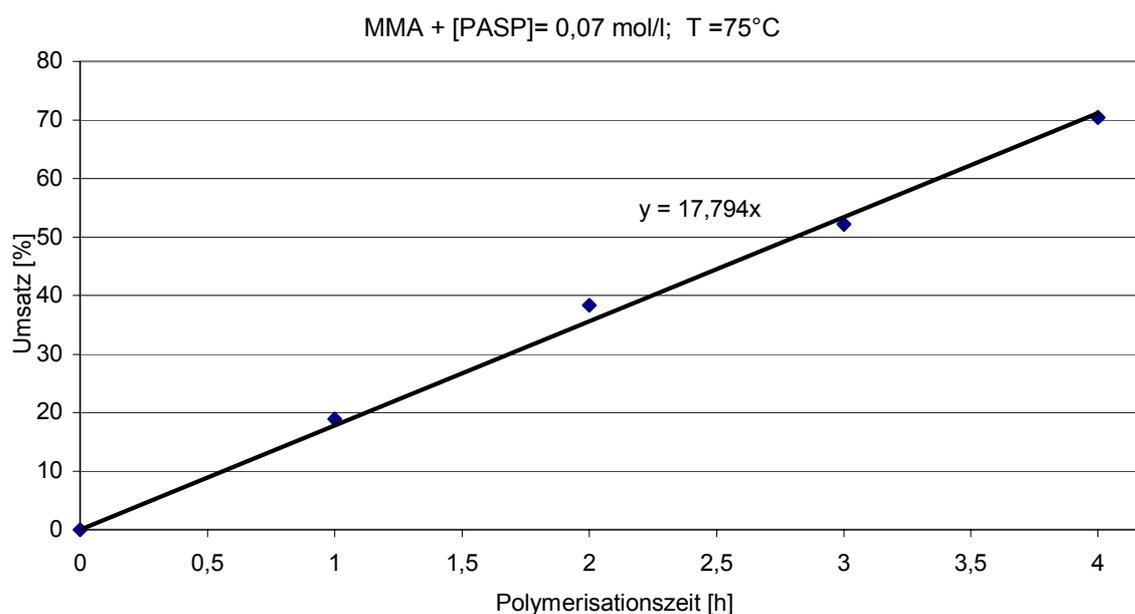


Abbildung 46: Polymerisation von Methylmethacrylat mit [PASP]=0,07 mol/l

Die Ergebnisse der GC-Messungen bestätigen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation von Methylmethacrylat unter Verwendung von Poly- α -methylstyrolperoxid als Initiator, wie zu erwarten, von der Initiatoranfängskonzentration abhängig ist. Es besteht ein proportionaler linearer Zusammenhang des Umsatzes mit der Polymerisationszeit. Eine Erhöhung der Initiatoranfängskonzentration bewirkt eine Erhöhung der Radikalkonzentration und die wiederum zur Beschleunigung der Polymerisation führt und somit wird eine hohe Ausbeute erzielt, was zu einem schnellen Erreichen höher Umsätze führt und dadurch verkürzt sich die

Polymerisationszeit. Im Vergleich bei Verwendung der gleichen Initiatoranfängskonzentration von Poly- α -methylstyrolperoxid anstelle von Polystyrolperoxid als Initiator, wird ein höherer Umsatz erzielt.

Da $[PSP] = 0,07 \text{ mol/l}$ und $K = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

und eine Polymerisationsgeschwindigkeit von $R_p = 2,17 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ermittelt.

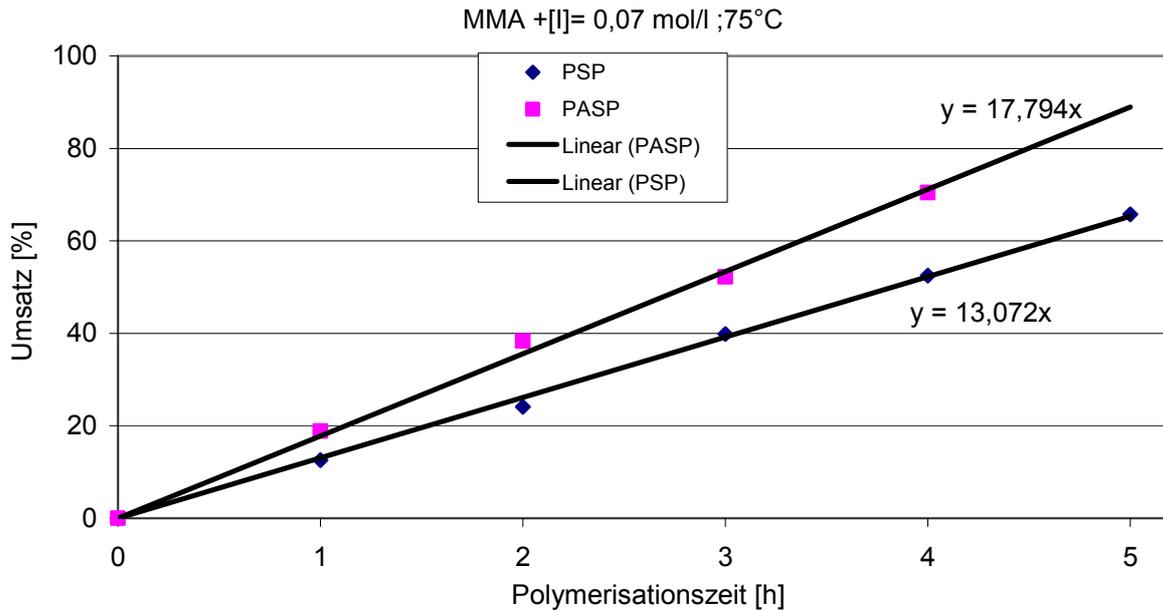


Abbildung 47: Vergleich der Polymerisation von Methylmethacrylat mit $[PASP] = 0,07 \text{ mol/l}$ und mit $[PSP] = 0,07 \text{ mol/l}$ als Initiator.

Die Auftragung des Umsatz gegen die Zeit zeigt, dass bei der gleichen Initiatoranfängskonzentration der Umsatz der Methylmethacrylat Polymerisation unter Verwendung von Poly- α -methylstyrolperoxid anstelle von Polystyrolperoxid als Initiator höher ist, und damit ist Poly- α -methylstyrolperoxid ein effizienter Initiator. Die β -Substitution trägt zur Instabilität des Poly- α -Methylstyrolperoxids. Poly- α -methylstyrolperoxids wird schneller als Polystyrolperoxid zersetzt und die gebildeten Radikale sind instabiler und mehr reaktiver als die aus dem Zerfall von Polystyrolperoxid, und somit sind sie effizienter bei der Initiierung der Polymerisation von Methylmethacrylat.

17.2.3 Molmassenverteilung mit $[PASP]=0,033\text{ mol/l}$

Polymerisationszeit [h]	M_p	M_n	M_w	M_w/M_n
1	131296	205897	270654	1,3
2	173302	255271	332296	1,3
3	190968	271948	333724	1,23
4	264809	1334055	456627	1,37

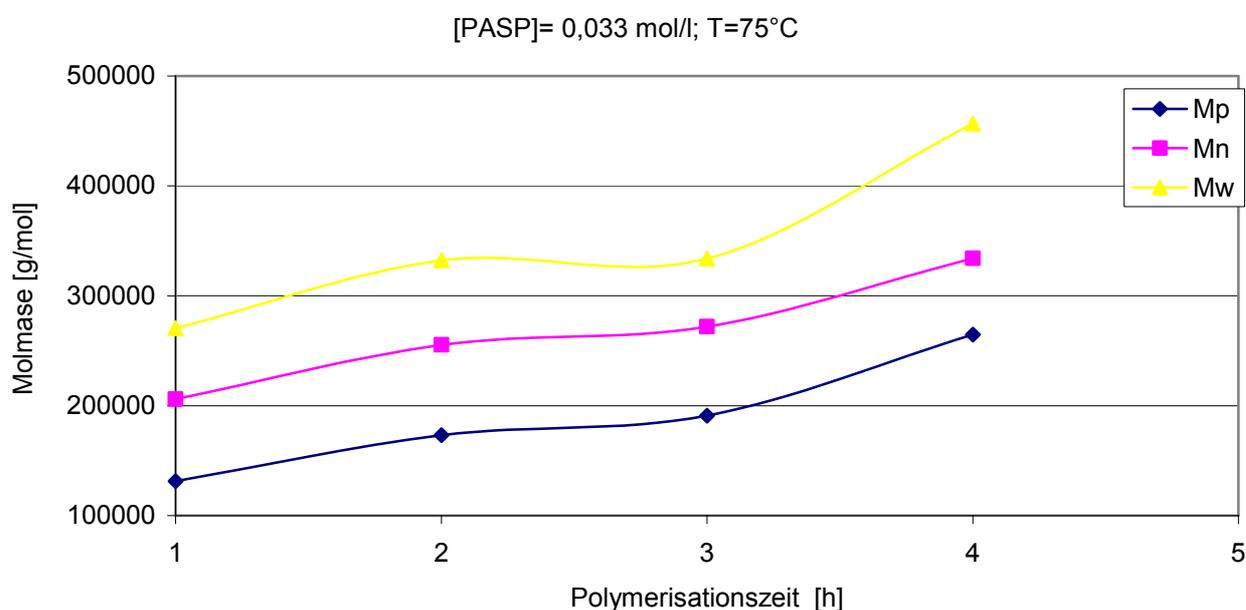


Abbildung 48: Verlauf der mittleren Molmassen der Polymerisation von Methylmethacrylat mit $[PASP]=0,033\text{ mol/l}$

Aus der Abb. 48 ist deutlich zu erkennen, dass wie erwartet aus dem Einsatz von Poly- α -methylstyrolperoxid als Initiator der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat zu Beginn der Reaktion höhere Zahlmittel und Massenmittel erzielt wurden. Die Zahlmittel und Massenmittel liegen nahe zusammen. Im Verlauf der Polymerisation werden die Zahlmittel und Massenmittel mit zunehmendem Umsatz weiter zunehmen. Diese Sachverhalten führt dazu, dass beim Zerfall von Poly- α -methylstyrolperoxid wird die Radikalkonzentration an Ketten-Bruche des Polystyrolperoxid mit noch intakten Peroxidgruppen im Verlauf der Polymerisation sich erhöhen, was das Anwachsen von sehr langen Molekülketten fördert. Als Folglich werden mit zunehmendem Umsatz, wie zu erwarten ist, hohe Molmassen erzielt, da die gebildete Polymerketten immer noch die Möglichkeit haben, Monomere anzulagern und

dadurch wachsen die Ketten.

Es ist zu bemerken, dass die erhaltenen Molmassen unter Verwendung von Polystyrolperoxid als Initiator deutlich höher liegen als unter Verwendung von Poly- α -methylstyrolperoxid als Initiator der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat.

17.2.4 Molmassenverteilung mit $[PASP]=0,07\text{ mol/l}$

Polymerisationszeit [h]	M_p	M_n	M_w	M_w/M_n
1	145480	142969	219750	1,54
2	128821	127494	200421	1,57
3	123251	124905	195199	1,56
4	116328	122653	193089	1,57

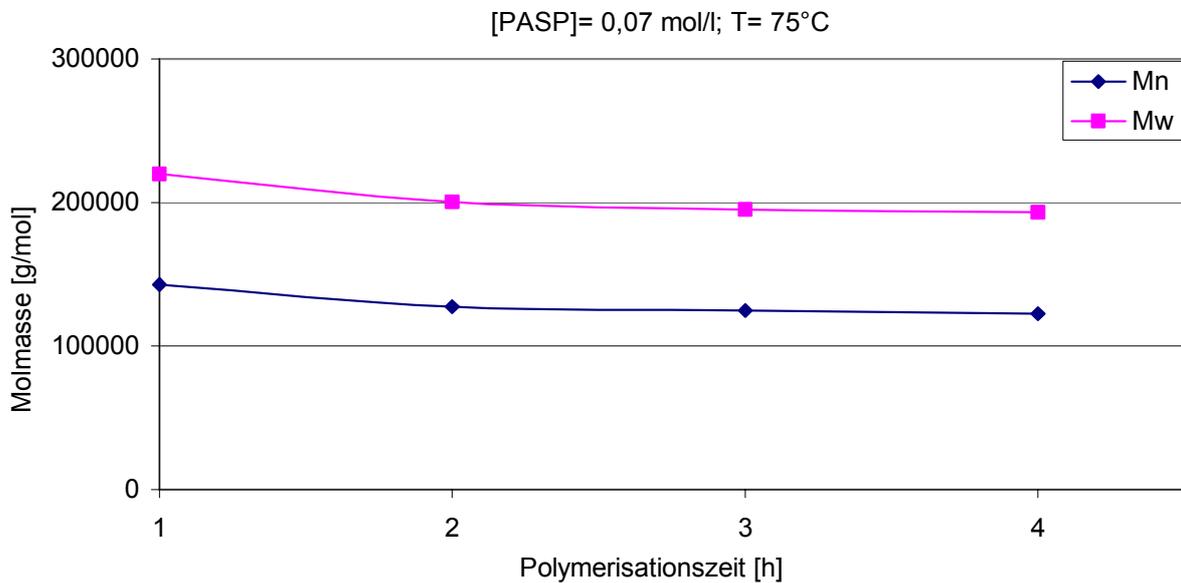


Abbildung 49: Verlauf der mittleren Molmassen der Polymerisation von Methylmethacrylat mit $[PASP]=0,07\text{ mol/l}$

Eine Erhöhung der Initiatoranfängerkonzentration auf $0,07\text{ mol/l}$, führt zwar zur gleichzeitigen Erhöhung des Umsatzes und der Reaktionsgeschwindigkeit, dabei werden die mittleren Molmassen im Verlauf der Polymerisationszeit über den ganzen Umsatzbereich konstant gehalten

und somit trägt eine Erhöhung der Initiatoranfangskonzentration zur Erhaltung der mittleren Molmassen bei.

Durch den schnellen Umsatzanstieg und die damit verbundene Viskositätserhöhung wird die Beweglichkeit der Kettenbrüche des Polystyrolperoxids mit noch intakten Peroxidgruppen verringert. Dadurch steigt die Wahrscheinlichkeit, dass die Kettenbrüche des Polystyrolperoxids im Verlauf der Polymerisationszeit zunehmend einen weiteren Zerfall eingehen als an einem Monomer anzulagern. Die Polymerisation verläuft überwiegend über Monoradikale als über Ketten-Bruch-Radikale und somit tragen die Monoradikale zur Erhöhung der Ausbeute der Polymerisation bei. Im Gegenzug tragen die Ketten-Bruch-Radikale nur zur Erhaltung der mittleren Molmassen über den ganzen Umsatzbereich bei.

Die Verminderung der erhaltenen mittleren Molmassen unter Verwendung von Poly- α -methylstyrolperoxid anstelle von Polystyrolperoxid bei 0,33 mol/l und 0,07 mol/l ist auf einen schnellen Zerfall der Poly- α -methylstyrolperoxid zurückzuführen. Dazu kommt, dass durch den Umsatz und die Viskositätsanstieg die Diffusion mehr Einfluss auf die Reaktivität der wachsenden Kettenbrüche mit noch intakten Peroxidgruppen nimmt, und somit werden die Kettenbrüche des Poly- α -methylstyrolperoxid mit noch intakten Peroxidgruppen weniger zur Erhöhung der mittleren Molmassen beitragen.

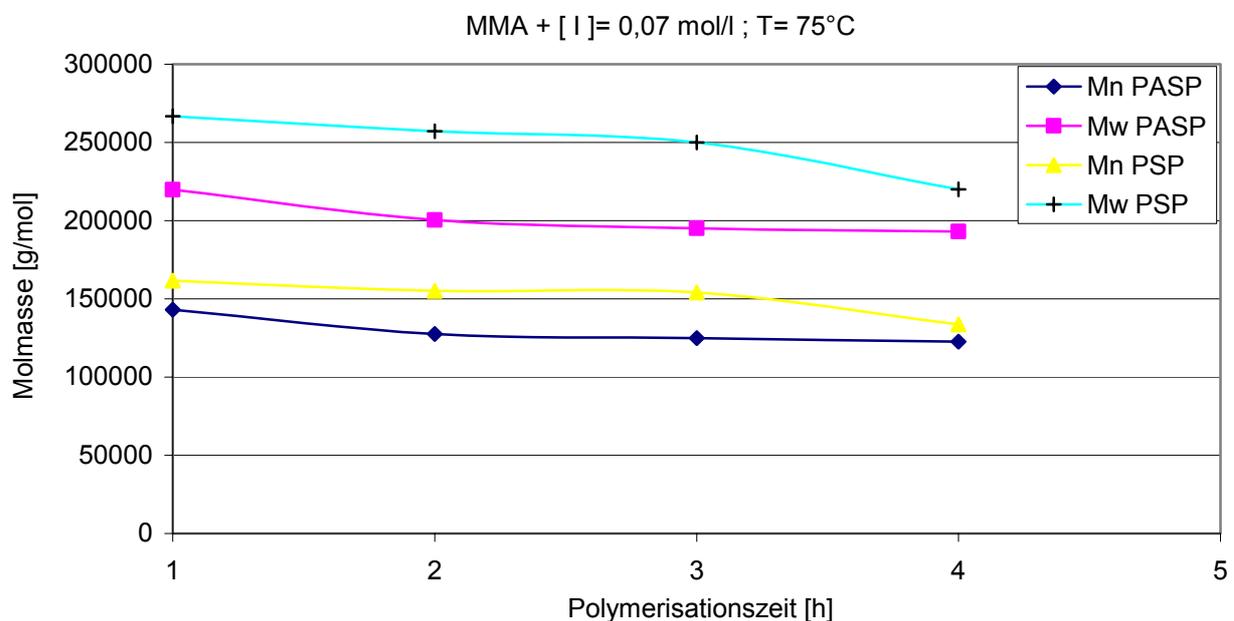


Abbildung 50: Vergleich des Verlauf der mittleren Molmassen der Polymerisation von Methylmethacrylat mit $[PASP] = 0,07 \text{ mol/l}$ und mit $[PSP] = 0,07 \text{ mol/l}$ als Initiator.

Zusammenfassend zeigen die im vorliegenden Abschnitt aufgeführten experimentellen Er-

gebnisse, dass bei Verwendung von Poly- α -methylstyrolperoxid *PASP* bzw. Polystyrolperoxid *PSP* als Initiator der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat, bei der gleichen Initiatoranfängskonzentration von 0,033 mol/l zu einer Erhöhung der mittleren Molmassen führen wird, und bei Verwendung von 0,07 mol/l eine Erhaltung der mittleren Molmassen erzielt wird.

Die erhaltenen mittleren Molmassen bei gleicher Initiatoranfängskonzentration unter Verwendung von Polystyrolperoxid anstelle von Poly- α -methylstyrolperoxid sind deutlich höher über den ganzen Umsatzbereich.

Beim Polystyrolperoxid bzw. Poly- α -methylstyrolperoxid Zerfall werden neben Monoradikale auch wachsende Radikalketten mit noch intakten Peroxidgruppen gebildet, Die Radikalkonzentration an wachsenden Radikalketten mit noch intakten Peroxidgruppen steigt mit der Polymerisationszeit und wird das Anwachsen von sehr langen Molekülketten fördern. Die gebildeten Monoradikale tragen nur zu einem schnellen Erreichen von höheren Umsätze bei.

Die Erhöhung des Umsatz bzw. der Viskosität trägt dazu bei, dass die wachsende Radikalkette mit noch intakten Peroxidgruppen bevorzugt einen Zerfall eingehen als eine Wachstumsschritt. Eine Erhöhung der mittleren Molmassen wird durch den langsamen zerfall und die Beweglichkeit der Ketten-Brüche des Polystyrolperoxid bzw. Poly- α -methylstyrolperoxid mit noch intakten Peroxidgruppen gewährleistet.

Eine Zunahme des Umsatz und der Viskosität führt dazu, dass die Ketten-Brüche des Polystyrolperoxid bzw. Poly- α -methylstyrolperoxid mit noch intakten Peroxidgruppen ihren Eigenschaft bei der Wachstumsschritt zu beteiligen verlieren, und somit gehen einfach einen Zerfall ein, der zu Bildung von Monoradikalen führt. Unter diese Umstände Verlauf der Polymerisation überwiegend über Monoradikalen als über Ketten-Bruch-Radikale des Polystyrolperoxid, deshalb werden die mittleren Molmassen höher mit dem stabilen Polystyrolperoxid als mit Poly- α -methylstyrolperoxid als Initiator erhalten.

Die Untersuchungen zur Einfluss der chemische Konstitution des Polyperoxids auf der Umsatz und die mittleren Molmassen, zeigt, dass die β -Substitution des Styrolderivats zur Instabilität des Polyperoxid beiträgt, ein β -Substituiert Polyperoxid wird schneller zerfallen als ein unsubstituiertes, und somit steigt das Verhältnis von Monoradikalen ohne Peroxidgruppen zur wachsende Ketten-Brüche mit noch intakten Peroxidgruppen. Unter solche Umstände werden die Monoradikale zu einem schnellen Umsatzanstieg führen, die wachsende Ketten-Brüche können nur zur Erhaltung der mittleren Molmassen über den ganzen Umsatzbereich beitragen.

Zum Vergleich führt die Polymerisation von Methylmethacrylat unter Verwendung von Polystyrolperoxid oder Poly- α -methylstyrolperoxid als Initiator zu hohem Umsatz als als mit [Luperox-2,5-2,5]¹¹⁵ und somit ist Polystyrolperoxid oder Poly- α -methylstyrolperoxid unter

gleichen Reaktionsbedingungen ein guter Beschleuniger wie [Luperox-2,5-2,5].

18 Die Kinetik der Sauerstoffaufnahme

Zur Bestimmung der Kinetik der oxidativen Polymerisation von Styrol und Sauerstoff in Gegenwart von AIBN als Starter bei einem Sauerstoffdruck von $p_{O_2}=1$ atm und einer Reaktionstemperatur von 50°C wird die Sauerstoffaufnahme im Verlauf der Polymerisation untersucht, dazu wird die zeitliche Abnahme der Sauerstoffdruck verfolgt, und somit lässt sich einen Bilanz stellen und die Reaktionsordnung prüfen.

Einwaage zur oxidativen Polymerisation von Styrol:

	Waage [g]	Konzentration [mol/l]
Styrol	25	1,6
AIBN	0,1	0,008
Toluol	30	-

Tabelle 16: Zeitlicher Sauerstoffaufnahme.

Reaktionszeit [h]	O ₂ Verbrauch [mmol]	Reaktionszeit [h]	O ₂ Verbrauch [mmol]
1	0,70	6,5	10,30
2	2,11	7	11,47
3	3,98	8	13,11
3,5	4,68	9	14,40
4	5,62	9,5	15,80
5	7,61	10	17,09
6	9,48		

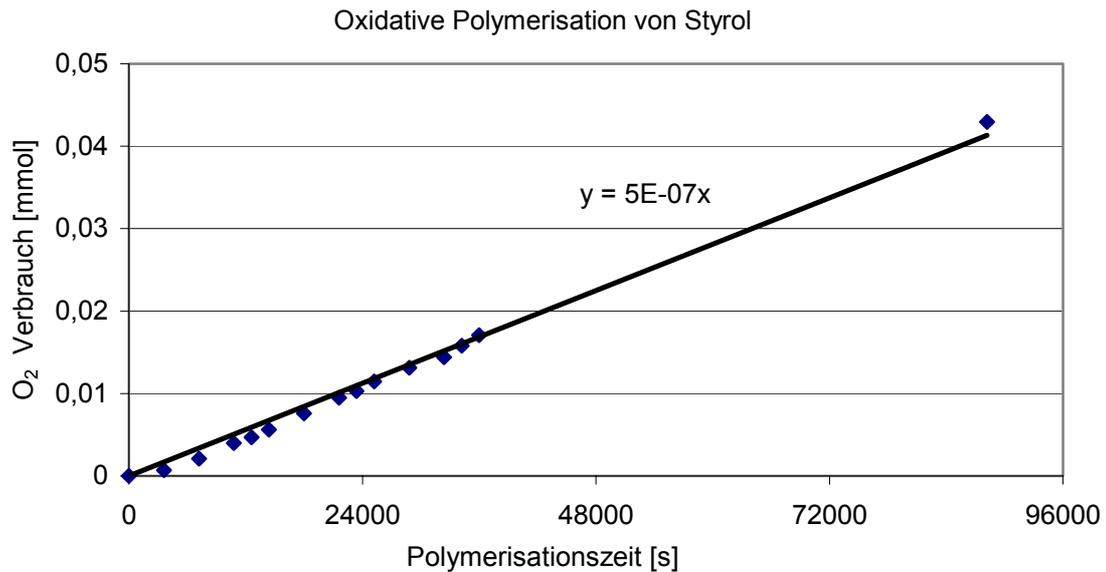


Abbildung 51: Sauerstoffaufnahme der oxidativen Styrol Polymerisation

Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden wird 6,6 g des Produktes erhalten und entspricht einer Ausbeute von 20%. Dabei waren $42 \cdot 10^{-3}$ mol O₂ aufgenommen. Somit stimmt die Aufgenommene Menge an Sauerstoff mit der in dem Polystyrolperoxid eingebaut ist.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist:

$$WO_2 = K[M]^n[O_2]^m$$

mit $n=1$ und $m=0,48$

Es wird eine Reaktionsgeschwindigkeitkonstant der Sauerstoffaufnahme: $K= 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Die Copolymerisation von Styrol mit molekularem Sauerstoff läuft nach einem Reaktionsmechanismus erster Ordnung in Bezug auf Styrol und halber Ordnung in Bezug auf AIBN.

19 Bestimmung der Übertragungskonstanten

Bei der radikalischen Polymerisation werden Kettenlängenverteilungen und somit auch die Materialeigenschaften von Polymeren maßgeblich durch Transferprozesse bestimmt. Die herkömmliche Vorgehensweise zur Bestimmung von Übertragungskonstanten ist die sogenannte Mayo-Gleichung¹¹⁷. Bei der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat in mit Poly- α -methylstyreneperoxid als Polyinitiator wird das sog Mayo-Plot erstellt¹¹⁸, aus dem sich die Übertragungskonstante bestimmen lässt. Dabei wird angenommen, dass das bei der Polymerisation erhaltene Zahlenmittel \bar{X}_n ist durch das Verhältnis der Wachstums- zur Abbruchs-

Geschwindigkeit bestimmt ist, wenn alle Terminierungsmöglichkeiten berücksichtigt werden.

Die Abbruchreaktionen sind:

- Terminierungsabbruch durch Reaktion zweier Polymerradikale R_t
- Kettenübertragung zum Polymer $R_{tr,P}$
- Kettenübertragung zum Monomer $R_{tr,M}$
- Kettenübertragung zum Initiator $R_{tr,I}$
- Kettenübertragung zum Lösungsmittel R_{tr}

Damit erhält man für den mittleren Polymerisationsgrad:

$$\bar{P}_n = \frac{r_w}{\sum r_a + \sum r_{ii}} \quad \text{Gl. 7}$$

$$X_n = \frac{R_p}{R_t + R_{tr,P} + R_{tr,M} + R_{tr,I} + R_{tr,LM} + R_{tr,R}} \quad \text{Gl. 8}$$

Unter die Berücksichtigung, dass im stationären Zustand „Bodensteinsches Stationaritätsprinzip“, wenn keine Übertragungsreaktionen auftreten, die Geschwindigkeit der Startreaktion R_{st} genauso groß wie die Geschwindigkeit der Terminierung R_t ist.

für den mittleren Polymerisationsgrad ergibt:

$$X_{n,0} = \frac{R_p}{R_t}$$

Setzt man für die Geschwindigkeiten des Wachstums $R_p = k_p[P^*][M]$, der Übertragungsgeschwindigkeit zum Monomeren $R_{tr,M} = k_{tr,M}[P^*][M]$, der Übertragungsgeschwindigkeit zum Initiator $R_{tr,I} = k_{tr,I}[P^*][I]$, der Übertragungsgeschwindigkeit zum Lösungsmittel $R_{tr,S} = k_{tr,M}[P^*][S]$ jeweils die aus dem Reaktionsschema abgeleiteten Geschwindigkeitsgesetze ein, so erhält man die Mayo-Gleichung nach Umformung der Gl 8:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + \frac{AR_p}{[M]^2} + C_I \frac{R_p^2}{K^2[M]^2} \quad \text{Gl. 9}$$

Aufgrund, dass die Polymerisationen in Masse durchgeführt wurde, entfällt dementsprechend also eine Berücksichtigung der Übertragung zum Lösemittel und zum Polymer. Die Polyme-

risationen wurden nur bis zu sehr geringen Methylmethacrylat-Umsätze ($< 10\%$) durchgeführt „Ideale Polymerisation“ und somit ist die Übertragungskonstanten $k_{tr,P}$ sehr klein, die Übertragung zum Initiator wird vernachlässigt, da der Initiator in sehr geringen Mengen eingesetzt wird und seine Übertragungskonstante $k_{tr,I}$ sehr klein ist.

Bestimmung der Kettenlänge:

Zur Bestimmung der Kettenlänge der radikalischen Polymerisationen von Methylmethacrylat unter Verwendung von PASP als Polymerinitiator wird unter gleichen Polymerisationsbedingungen nur die Initiatoranfangskonzentration und Polymerisationszeit variiert. Die benutzten Initiatoranfangskonzentrationen betragen zwischen 0,005 bis 0,02 mol/l Initiator. Die einzelnen Polymerisationen mit verschiedenen Verhältnissen von $[I]/[M]$ wurden für jede Initiatoranfangskonzentration unter exakt identischen Bedingungen parallel durchgeführt. Dieses ist wichtig, da sonst verschiedene Reaktionszeiten, -temperaturen und Initiatoranfangskonzentrationen die Molmassen ebenfalls stark beeinflusst werden und somit eine Auswertung der Versuche erweist sich unmöglich wird.

Die Umsatzbestimmung erfolgt durch GC-Messungen. Dazu werden nach Beendigung jeder Polymerisation Proben entnommen und mit hydrochinon Inhibiert, nBA als internem Standard addiert und direkt gaschromatographisch vermessen. Zur Bestimmung der Molmassen wird das erhaltene Polymerisat mit Methanol ausgefällt und gelchromatographisch vermessen. Die GPC-Kalibrierung wird mit engverteilten Standards durchgeführt. Dazu werden die entsprechenden kommerziellen Polystyrolstandards benutzt.

Es wird eine 0,2 mol/l Lösung von PASP in MMA vorbereitet dazu wird:

	Waage [g]	[PASP] mol/l
MMA	13	9.39
PASP	0.4273	0.206

Die Polymerisation von Methylmethacrylat mit Poly- α -methylstyrolperoxid als Initiator wird in Substanz bei 80°C durchgeführt. Die Mayo-Gleichung muss streng genommen werden, da während der Polymerisation sich die Konzentrations-Verhältnisse von Initiator zu Monomer verändern¹¹⁹, es ergibt sich das Problem, dass sich während der Polymerisationen die resultierenden Molmassen der entstehenden Polymerisate weisen daher einen Drift zwischen Reaktionsbeginn und –ende auf. Diese Problematik wurde umgangen, indem die Polymerisationen nur bis zu sehr geringen Methylacrylatl-Umsätzen ($< 10\%$) durchgeführt wurden, wobei für sehr kleine Umsatzintervalle die Verhältnisse als quasi-konstant betrachtet werden können.

Tabelle 17: Angaben zur Initiatorkonzentrationen und Polymerisationszeiten der Substanz Polymerisation von Methylmethacrylat mit PASP als Initiator bei 80°C.

T= 80°C	M _(PASP in MMA 0,2) [g]	m _{MMA} [g]	Polymerisationszeit in [min]
P ₁	0.1519	5.85	60
P ₂	0.3069	5.71	55
P ₃	0.7523	5.25	55
P ₄	1.5004	4.54	50
P ₅	3.0066	3.01	30
P ₆	6.063	0	30

Die Polymerisationsgradbestimmung erfolgt anhand Gelpermutationschromatographiemessungen von Polymerisationsansätzen mit unterschiedlichen [I]/[M]-Verhältnissen, Aus Umsatz und den ermittelten mittleren Molmassen der einzelnen Polymerisationen mit PASP als Initiator wird die Kettenlänge und die Reaktionsgeschwindigkeit berechnet.

Tabelle 18: Ergebnisse der einzelnen Polymerisationen mit PASP als Initiator bei 80°C und die daraus durch Mayo-Auftragung erhaltenen Kettenlänge.

[I]	Zeit [min]	Umsatz %	R _p mol·l ⁻¹ ·s ⁻¹	M _n	X _n	1/X _n · 10 ⁴
0,005	60	3,13	8,16·10 ⁻⁰⁵	823698	8227	1.21
0,01	55	3,97	1,13·10 ⁻⁰⁴	626112	6253	1.60
0,025	55	5,88	1,67·10 ⁻⁰⁴	504415	5038	1.98
0,05	50	10,32	3,23·10 ⁻⁰⁴	482679	4821	2.07
0,01	30	8,66	4,52·10 ⁻⁰⁴	441734	4412	2.26
0,02	30	12,32	6,43·10 ⁻⁰⁴	295611	2952	3.38

Die Polydispersitäten (M_w/M_n) der Polymerisate liegen in der Größenordnung von 1,7 und belegen, dass hauptsächlich ein Rekombinationsabbruch stattfindet, was auch erwartet wird¹²⁰.

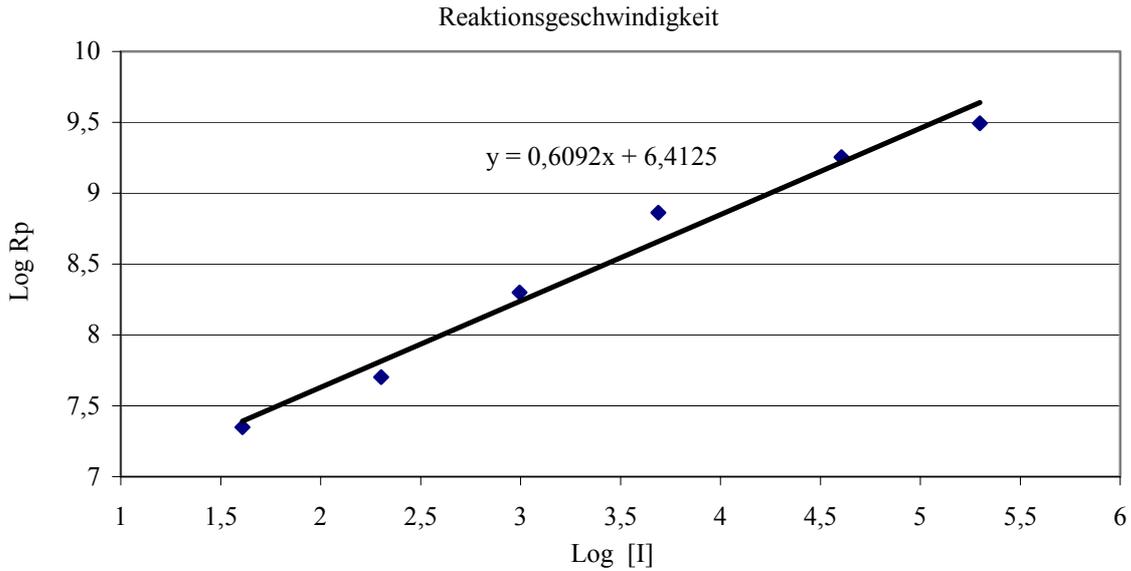


Abbildung 52: Auftragung der Log Rp gegen Log [I]

Durch Auftragung der Log Rp Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Initiatoranfangskonzentrationen ist eine lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Initiatoranfangskonzentration zu ersehen.

Die radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat läuft nach einem Reaktionsmechanismus erster Ordnung in Bezug auf Methylmethacrylat und halber Ordnung in Bezug auf den Initiator Poly- α -methylstyrolperoxid.

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der MMA Polymerisation wird durch Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten R_p^2 als Funktion der $M^2 \cdot [I]$ erfolgen.

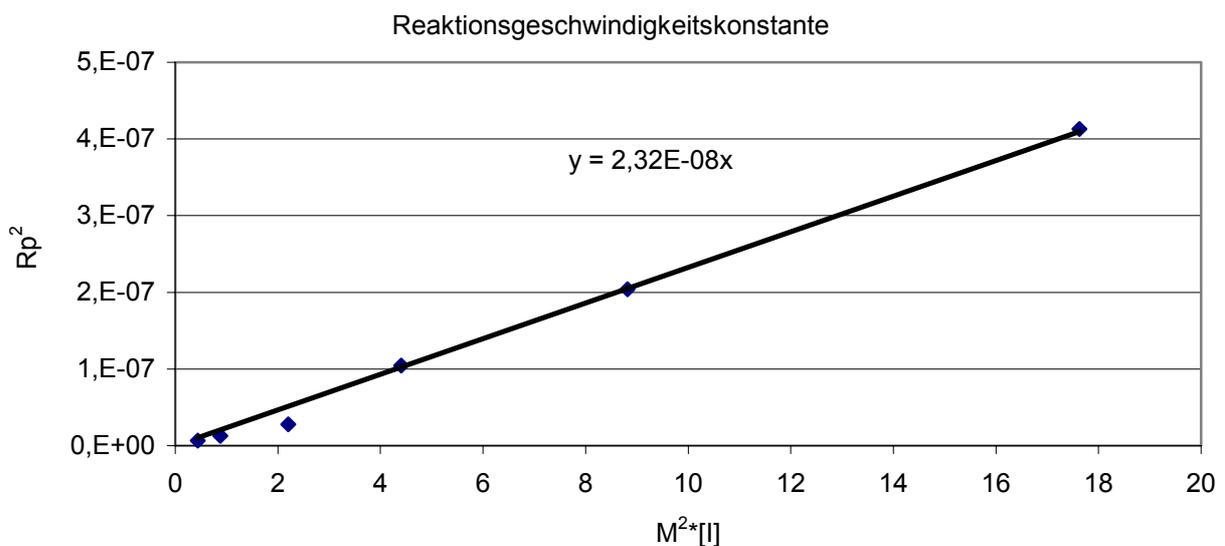


Abbildung 53: Auftragung der R_p^2 gegen $M^2 \cdot [I]$

Dazu wird:

$$R_p = k_p[M](fk_d[I]/k_t)^{0,5} \quad \text{Gl. 10}$$

$$K^2 = k_p^2 (fk_d / k_t) \quad \text{Gl. 11}$$

Aus der Auftragung wurde die Initiator Aktivität¹¹⁸ von *PASP* bestimmt:

$$K^2 = 2,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-2}$$

Da die Polymerisationen ohne Lösungsmittel „in Substanz“ durchgeführt wurden, liefert die Auftragung von $1/X_n$ gegen $R_p/M^2 - C_M$ als Ordinatenabschnitt unter der Voraussetzung, dass die Übertragung zum Initiator sowie zum Polymeren vernachlässigbar ist.

Dazu wird vorausgesetzt: $C_L = 0$ und $C_I = 0$

Die Bestimmung Übertragungskonstanten zum Monomer erfolgt in dem den Mayo-Plot erstellt wird. Dies wurde durch Auftragung von $1/X_n$ als Funktion der R_p/M^2 erfolgen.

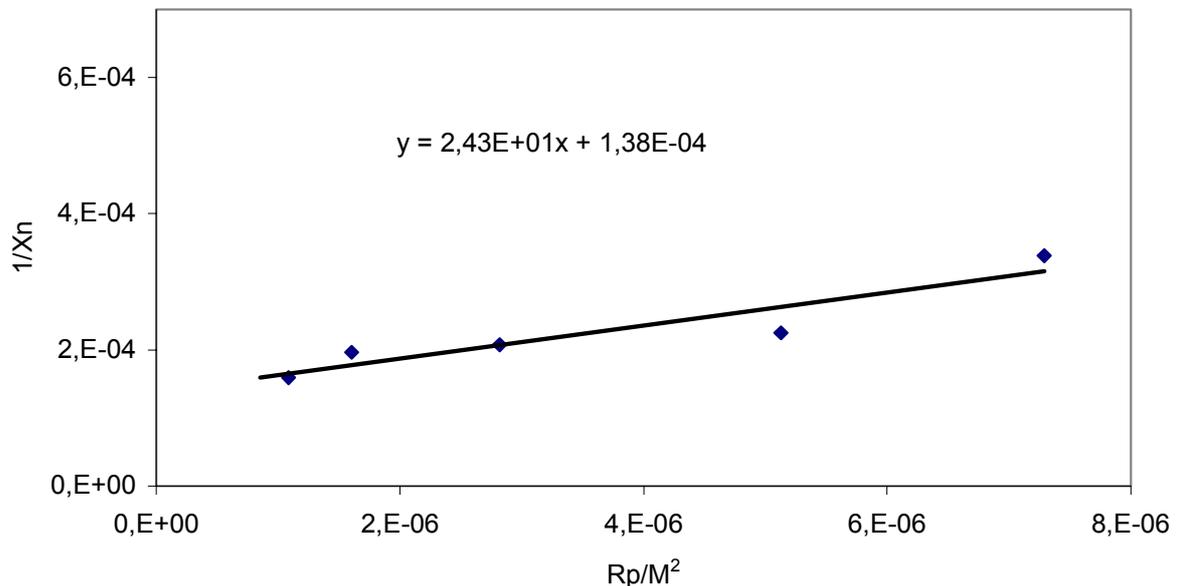


Abbildung 54: Die Mayo-Auftragungen der Polymerisationen von Methylmethacrylat mit *PASP* als Initiator bei 80°C

Aus die Ordinatenabschnitt der Mayo-Gerade ergibt sich die Übertragungskontant zum Monomer:

$$C_M = 12,6 \cdot 10^{-5}$$

Die Ergebnisse zeigen zudem, dass *PASP* Normal Druck zum Vergleich von *PASP* Hoch Druck Copolymerisation das der Initiator *PASP* Normal Druck zeichnet sich mit:

Tabelle 19: Vergleich der erhaltenen kinitischen Daten mit der in der Literatur angegeben

	<i>PASP</i> $PO_2=1 \text{ bar}$	<i>PASP</i> $PO_2=50 \text{ Psi}$
$K^2 \text{ [mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}]$	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$1,76 \cdot 10^{-8*}$
C_M	$12,6 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$

*Aus den Angegeben Daten für die gleichen Konzentrationen berechnet.

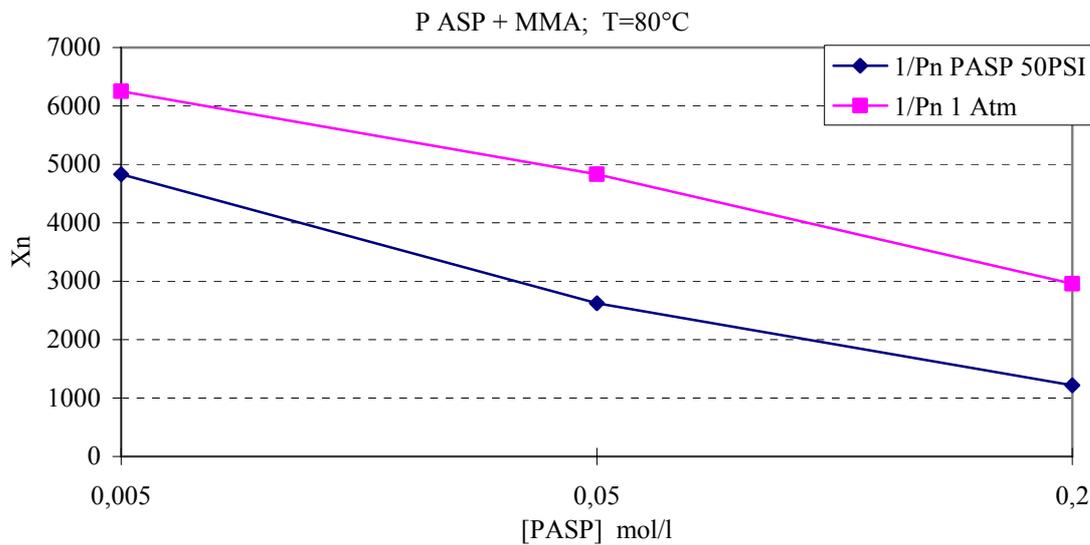


Abbildung 55: Vergleich der erhaltenen Kettenlänge mit *PASP* (1 bar) und *PASP* (50Psi).

Aus den vorstehenden Daten ist zu erkennen, dass die erzielten Kettenlänge mit dem hergestellten Poly- α -methylstyrolperoxid *PASP* bei einem Sauerstoffdruck von 1 bar länger sind als *PASP* aus Hochdruckpolymerisation bei einem Sauerstoffdruck 50Psi¹²¹ und seine Initiierungsaktivität ist um 33% höher und somit schneller. Die Übertragungskonstante zum Monomer ist um Faktor 4 kleiner mit dem *PASP* aus Hochdruckpolymerisation. Dieser Befund ist auf die Struktur des Polymerperoxids *PASP* zurück zu führen. Da die Struktur des hergestellten Poly- α -methylstyrolperoxids *PASP* bei einem Sauerstoffdruck von 1 bar eine regelmäßige Struktur aufweist, enthält *PASP* aus der Hochdruckpolymerisation bei 50 Psi mehr oder

weniger Ethergruppen neben den Peroxidgruppen.

Die experimentelle Berechnung des Terms $f \cdot k_d$ erfolgt in dem die Abhängigkeit der Kettenlänge von der Abbruchsart betrachtet wird.

Der Polymerisationsgrad ist ja nach Abbruchart definiert:

Für den Kombinationsabbruch ergibt sich:

$$Pn = 2 \left(\frac{k_p^2}{2f \cdot k_d \cdot k_t} \right)^{1/2} [I]^{-1/2} [M] \quad \text{Gl. 12}$$

Für den Disproportionierungsabbruch ergibt sich:

$$Pn = \left(\frac{k_p^2}{2f \cdot k_d \cdot k_t} \right)^{1/2} [I]^{-1/2} [M] \quad \text{Gl. 13}$$

Für den Start gilt :

$$r_{st} = 2 \cdot f \cdot k_d [I]$$

Der Polymerisationsgrad ist durch die Mayo-Gleichung gegeben:

$$\frac{1}{Pn} = C_M + \frac{A' R_p}{[M]^2} + \frac{C_{tr,I} \cdot R_p^2}{k^2 [M]^3} \quad \text{Gl. 14}$$

Der Term A' ist definiert als :

$$A' = \frac{2k_{td} + k_{tc}}{k_p^2} \quad \text{Gl. 15}$$

mit

$$K^2 A' = f \cdot k_d \quad \text{Gl. 16}$$

Aus der Auftragung von Pn gegen $C_M + R_p/M^2$ kann damit aus der Steigerung der Graden der

Term A' bestimmt werden.

Mit:

$$C_M = 12,6 \cdot 10^{-5}$$

Tabelle 20: Übersicht der durchgeführten Methymethacrylat-Polymerisation mit Poly- α -methylstyrolperoxid als Initiator und der erhaltenen Ergebnisse zur Ermittlung des Term $f \cdot k_d$

$1/P_n$	$[I]$ (mol.l ⁻¹)	R_p (mol.l ⁻¹ .s ⁻¹)	R_p/M^2 (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹)
$1,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$8,6 \cdot 10^{-7}$
$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$9,6 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
$2,1 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$
$2,2 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$
$3,4 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$

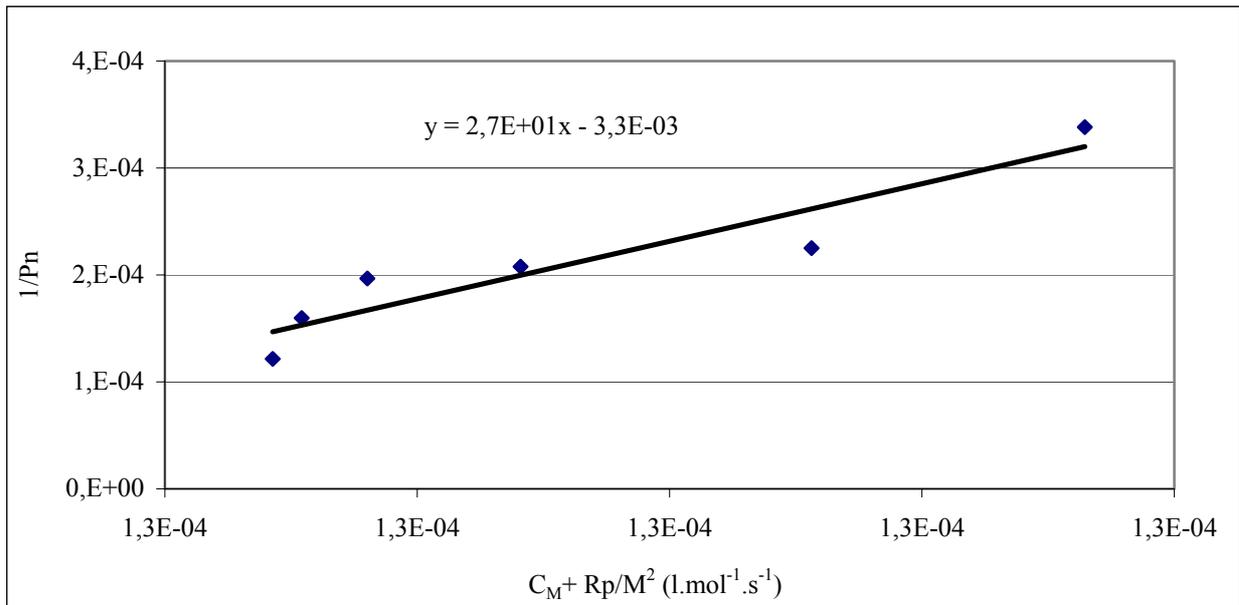


Abbildung 56: Auftragung von $1/P_n$ gegen $C_M + R_p/M^2$ der Methymethacrylat-Polymerisation initiiert mit Poly- α -methylstyrolperoxid als Initiator bei 80°C.

Aus der Auftragung ergibt sich für den Term A' des Poly- α -methylstyrolperoxids einen Wert von 27, zum Vergleich beträgt A' von Benzoylperoxid bei 50°C 103 und bei 70°C nur 44.

Tabelle 21 : Polymerisation von Methylmethacrylat bei 80°C mit verschiedenen Initiatoren.

Initiator	K^2 ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-2}$)	$f \cdot k_d$ (s^{-1})	Literatur
Luperox-2,5-2,5	$1,77 \cdot 10^{-8}$	$1,23 \cdot 10^{-6}$	¹²¹
Poly- α -methylstyrolperoxid	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$0,62 \cdot 10^{-6}$	bestimmt
Benzoylperoxid	$143 \cdot 10^{-8}$	$92 \cdot 10^{-6}$	¹¹⁸

Aus dem Vergleich ist zu sehen, dass Poly- α -methylstyrolperoxid bei 80°C die gleiche Initiierungseffektivität wie Luperox-2,5-2,5 hat.

20 Anhang

20.1 Spektren

Protonen	Verschiebung in ppm
A	2,128
C	5,058
B	5,347
D	7,17-7,55

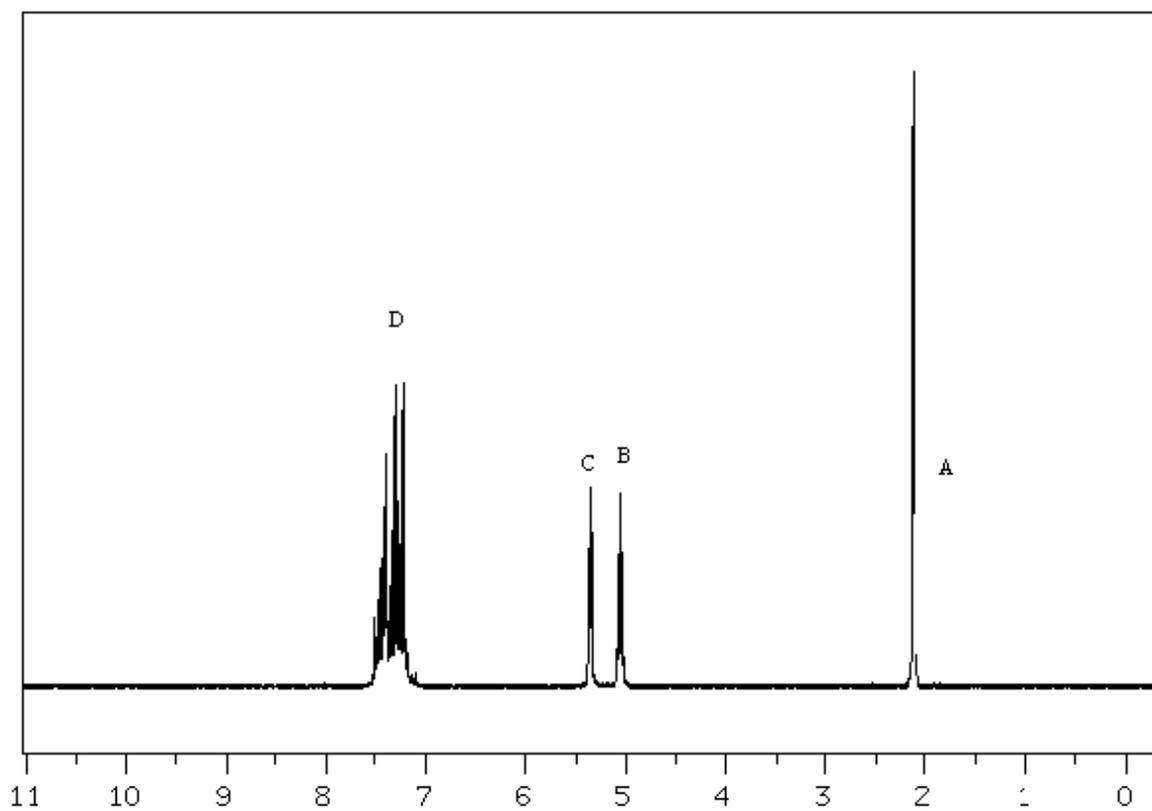
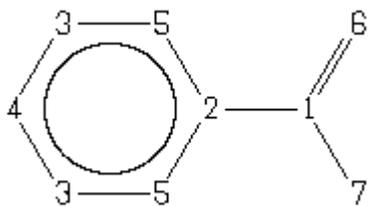


Abbildung 57: $^1\text{H-NMR}$ von α -Methylstyrol



Protonen	Verschiebung in ppm
1	143,39
2	141,39
3	128,25
4	127,41
5	127,57
6	112,38
7	21,79

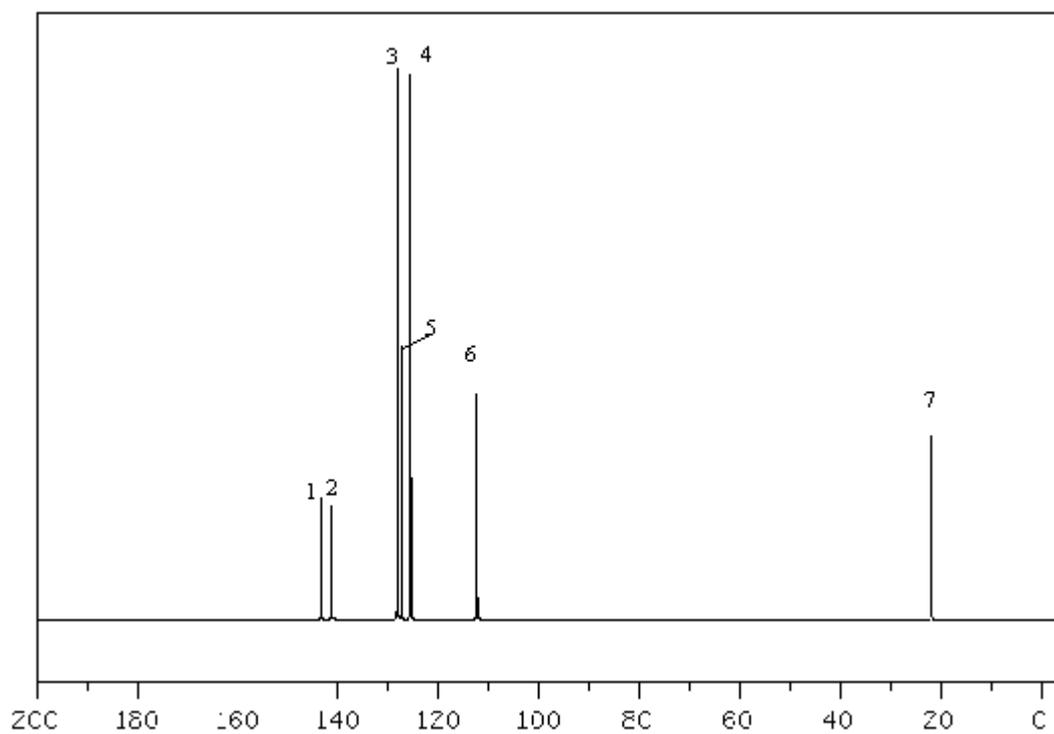


Abbildung 58: ^{13}C -NMR von α -Methylstyrol

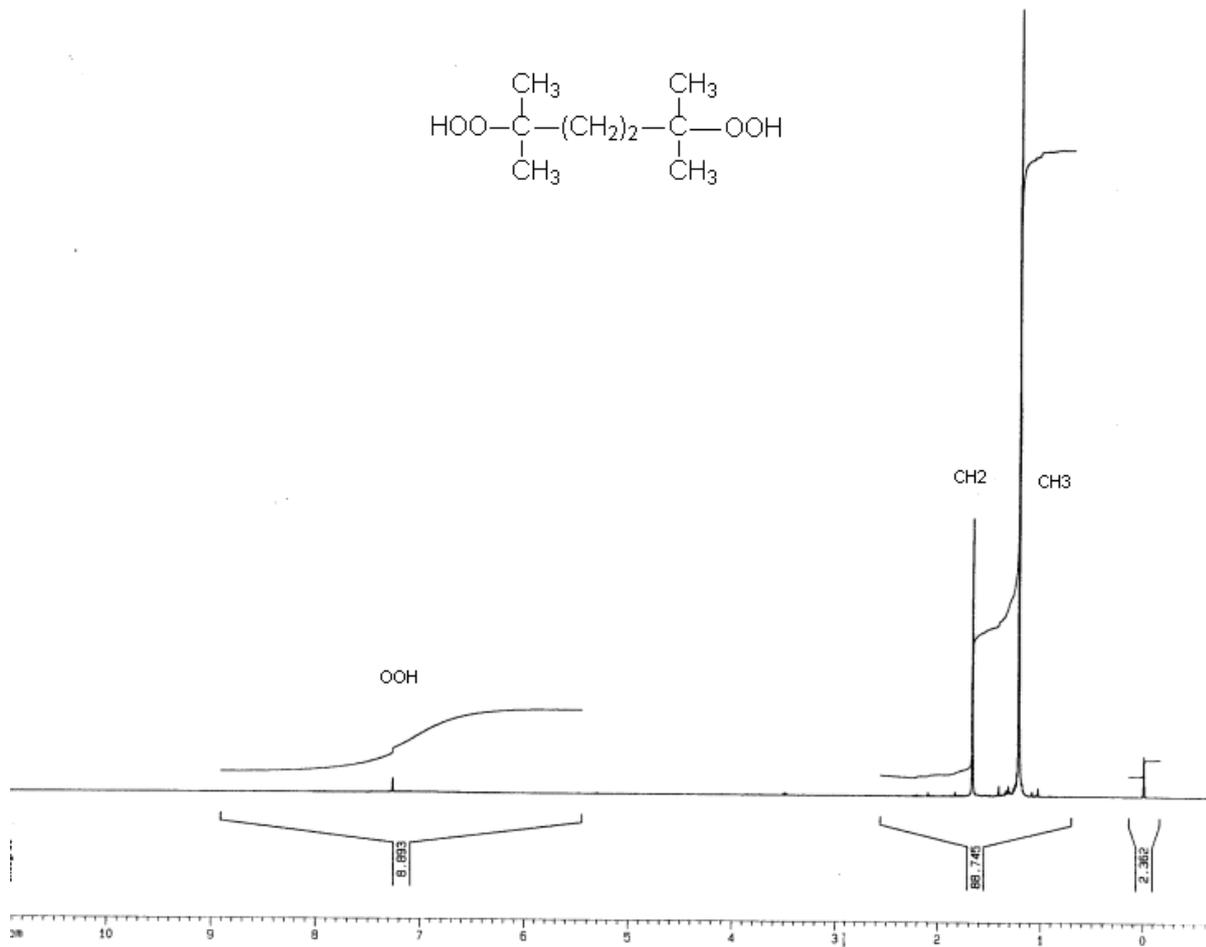


Abbildung 59: $^1\text{H-NMR}$ von 2,5-Dimethyl-2,5-dihydroperoxyhexane

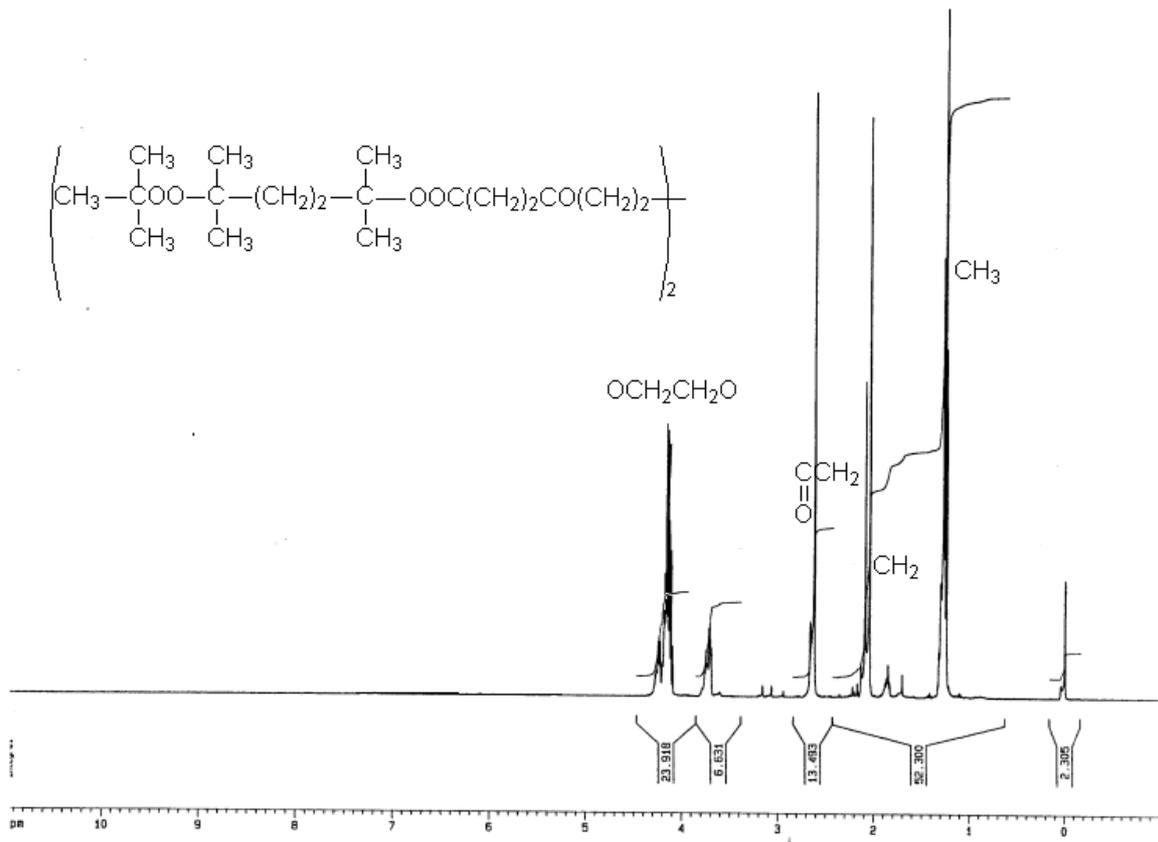


Abbildung 60: ¹H-NMR von 1,5-Bis (1,1,4-trimethyl-4- (t-butylperoxy) pentylperoxysuccinyl-oxy)-3-oxa-pentan

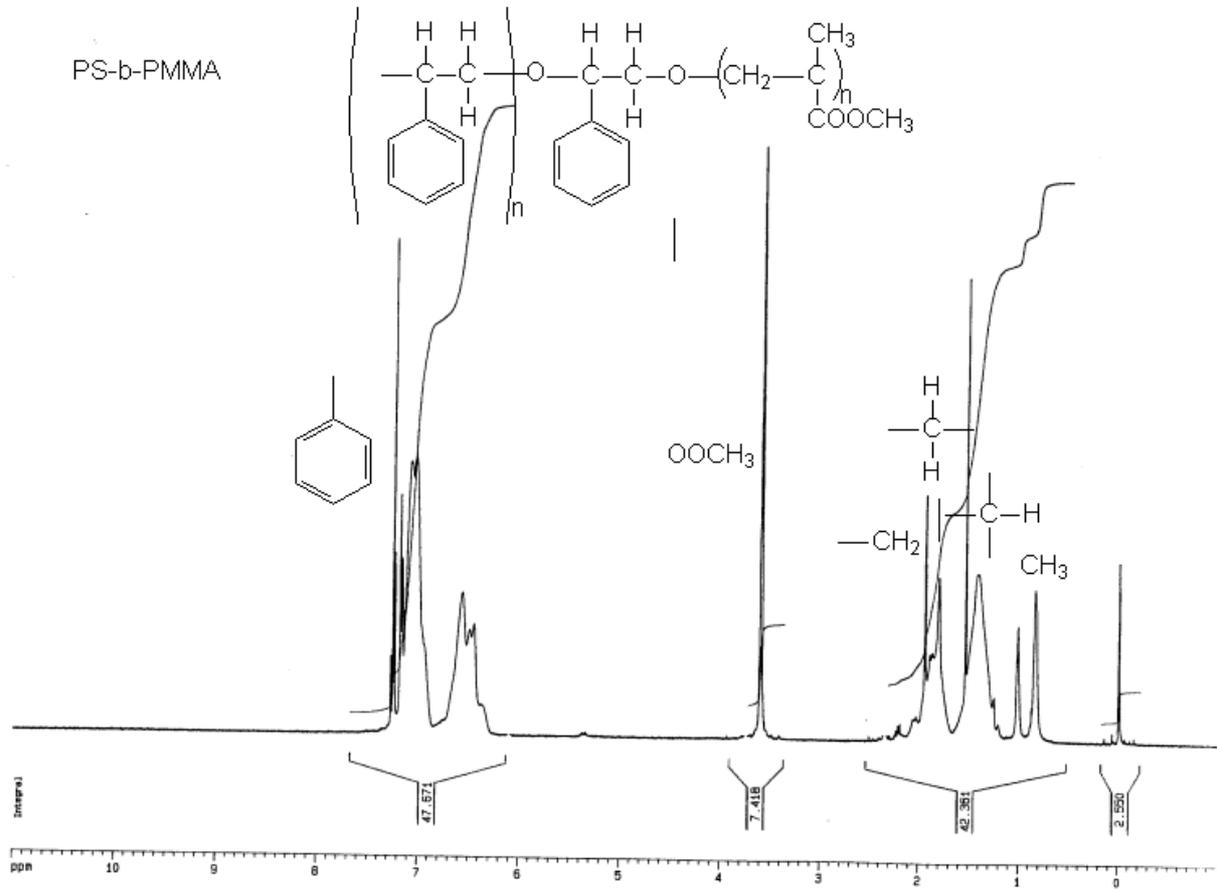


Abbildung 61: ¹H-NMR von PS-*b*-PMMA

20.2 Chemikalienliste

Bezeichnung	Symbol	Lieferant
Azo-bis(isobutyronitril)	E, Xn	Merck
Styrol, z. Synth.	Xn	Merck
Methymethacrylat	F, Xi	Degusa AG
n-Butylmethacrylat	Xi	Merck
Toluol z. Synth	Xn, F	Merck
Cumol z. Synth	Xn	Merck
Schwefelsäure 65%	C	Merck
Wasserstoffperoxide 30%	C	Merck
Kaliumhydroxid	C	Merck
Tetrahydrofuran	F, Xi	Merck
Succinyl chloride 95%	C	Acros
Tert-Butylhydroxide 70% Lösung	T,F	Merck
Magnesiumsulfat pa		Merck
Essigsäure (100 %)	C	Merck
Kaliumiodid, reinst		Fluka
Methanol	F, T	Merck
Natriumthiosulfat (0,1 N, Titrisol)		Fluka
Trans-Stilben z. Synth: 97%	-	Merck
Triphenylethylene	-	Merck
2,5-Dimethylhehandiol. z. Synth: 98%	-	Merck
Pyridine reinst	Xn, F	Merck
Acetonitril 99,9%	T, F	Merck
Dicloromethane	Xn	Merck
Litiumaluminiumhydrid 97%	F	Merck
1,4 Dioxane		Merck

Geräteliste

Gerät	Beschreibung
Gaschromatograph	Chrompack CP 9003 Splitinjektor Flammenionisationsdetektor Autosampler Chrompack 9000 AI
NMR-Spektrometer	Bruker ARX 400 Messfrequenz ^1H : 400 MHz Messfrequenz ^{13}C : 100 MHz
ATR-IR-Spektrometer	Applied Systems React-IR 1000 Diamant-Sensor (Dicomp Probe) MCT Detektor
Gelpermeationschromatographie	Pumpe: Knauer HPLC 64 UV-Detektor Knauer DAD 7000 RI-Detektor Shodex 70 RI PSS-Säulensatz, SDV 5 μm , 300 x 8 mm, 10^3 , 10^4 , 10^5 Å Auswertungssoftware: Chromakalk

21 Veröffentlichungen

- S. Abbadi, H. Diercks, A. Knöchel, R. Sen Gupta and K. Tödter, Rapid procedures for the determination of radioactive strontium isotopes in food and environmental samples, *Kerntechnik* 62 (1997) 2.
- S. Abbadi, B. Anders, K. Behrens, M. Cichon, B. Clausen, T. Kinzel, A. Knöchel, A.-K. Meyer, F. Miller, B. Runge, S. Staub, Y. Tambo, "Humic Acids– Teilprojekt 5", in: A.-K. Meyer (Ed.), The International Odra project – 2. Interim Report - Annual Report 1998, BMBF-Förder-Nr. Pt-WT 9709, ISBN 3-924330-26-3, Eigenverlag der Universität Hamburg (1999) 115.

22 Versicherung

Hier mit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit eigenständig erstellt und alle benutzten Quellen ordnungsgemäß zitiert habe. Diese ist zuvor in gleicher oder ähnlicher Form keine Prüfungsbehörde vorgelegt worden.

Hamburg im 15 April 2003

23 Literatur

- ¹ S. V. Lebedev, „issledovaniya von Oblasti Dvuetilenovykh Uglevodorov“ (*Studies on the Polymerisation of Diethylene Hydrocarbons*), St. Petersburg, 1935.
- ² H. Staudinger, „*High-Molekular-Weight Organic Compounds*“, (Translated into Russian), ONTI Khimteoret., Leningrad, 1935.
- ³ S. S. Medvedev and P. G. Tseitlin, *Zhur. Fiz. Kim.*, 13, 13(1994).
- ⁴ F. A. Bovey and J. M. Kolthoff, *Chem. Rev.*, 42, 491 (1948).
- ⁵ C. E. Barns, R. M. Eloffson, and C. D. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 210 (1950).
- ⁶ G. V. Schultz and Henrici, *Makromol. Chem.*, 18-19, 437 (1956).
- ⁷ F. R. Mayo and A. A. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 2493 (1958).
- ⁸ W. Kern, *Makromol. Chem.*, 1, 199 (1948).
- ⁹ H. Staudinger, *Z- Angew. Chem.* 35, 657 (1922).
- ¹⁰ H. Staudinger, *Chem. Ber.* 58B, 1075 (1925).
- ¹¹ H. Staudinger, *Ber.*, 58, 1075 (1925) .
- ¹² H. Staudinger, *Ann.*, 488, 1 (1931).
- ¹³ H. Hock and Siebert, *Chem. Ber.*, 87, 546 (1946)
- ¹⁴ F. R. Mayo. *J Am Chem*, 75, 6133, (1953)
- ¹⁵ H. Hock and M. Siebert, *Chem. Ber.*, 87, 546 (1954).
- ¹⁶ Glen. A. Russel, , *J. Am. Chem. Soc.* 78. 1044 (1957)-
- ¹⁷ G. F. Darletskii and Bendediktova, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*; 88, 67 (1953).
- ¹⁸ J. Exner and M. Bohdanecky, *C.A.*, 51, 14620 (1957).
- ¹⁹ E. Dyer, O. A. Pickett, Jr., S.F. Strause and H. E. Worrel, *J. Am. Chem Soc*, 78, 3384 (1956).
- ²⁰ K. C. Smeltz and E. Dyer, *J Am Chem Soc*, 74, 623 (1952).
- ²¹ K. Maumi and O. Shibuya, *japanese Patent* 5669 (1952); *C.A.*, 49, 8330 (1956).
- ²² H. Hock and F. Depke, *Chem. Ber.*, 84, 349 (1951).
- ²³ K. Bodendorf, *Arch. Pharm.*, 271, 1 (1953).
- ²⁴ F. A Bovey and I. M: Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.* 69.2143 (1947).
- ²⁵ S. Medvedev and P. Zeitlin, *Acta Physiocochim. URSS.* 20, 3 (1945).

-
- ²⁶ F. R. Mayo. *J. Am. Chem. Soc.* 78, 1017. (1956).
- ²⁷ M. E. Pudol u. Z. K. Maizus, *Neftekhimiya* 14, 412 (1974).
- ²⁸ M. E. Pudol u. Z. K. Maizus, *Izv. Akd. Nauk USSSR, Ser. Khim.* 1975,43.
- ²⁹ S. Muto u. Y. Kamita, *J. Catal.* 41,418 (1976).
- ³⁰ J. Farrar, D. Holland u. D. J. Miller, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1975, 815.
- ³¹ J. E. Lyons u. J. O. Turner, *Tertrahedron Lett.* 1972, 2903.
- ³² F. R. Mayo. *J. Am. Chem. Soc.*, 80.2465. (1958).
- ³³ R. E. Cais and F. A. Bovey, *Macromolecules* 10,169 (1977).
- ³⁴ Sterllinger. F. Strause and Elizabeth.Dyer Dyer. *J. Am. Chem. Soc.*; 78.136. (1956).
- ³⁵ Glen A. Russel. *J. Am. Chem. Soc.*; 78.1041. (1956).
- ³⁶ Thekkekara Mukundan and Kaushal Kishore, *Macromolecules*,. 1987, 20,2382-2385.
- ³⁷ K. Kishore, S. Paramasivam. T. E. Sandhya, *Macromolecules*,1996, 22, 6973-6978.
- ³⁸ J. Jayasehran, K. Kishore. *Macromolecules*, 1997, 30,39588-3964.
- ³⁹ A. K. Nanda, K. Kishore. *European Polymer Journal*, 37 (2001) 671-676.
- ⁴⁰ K. Subramanian, *European Polymer Journal*, 2002, 38, 1167-1173
- ⁴¹ A. K. Nanda. K. Ganesch, K. Kishore, M. Surinarayaranan. *Polymer*, 41. (2000). 9063-9072
- ⁴² Priyadarsi, De, D.N. Sathyanarayana, P. Sadasivamurthy, S.Sridhar. *Polymer*, 42 (2001) 8587-8593
- ⁴³ Ajaya Kumar Nanda, Kausal Kishore, *Macromol. Chem, Phys*,202, 2155-2160
- ⁴⁴ Jayanthi, S.; Kishore, K. *Chem Rev.* 1991, 91,99
- ⁴⁵ Nanda, A. K.; Ganesh, K.; Kishore.; Surinarayana, M. *Polymer*, 41, 9063, (2000)
- ⁴⁶ A. K. Nanda, and K. Kishore. *Macromolecules*, 2001, 34, 1558-1563 (2001).
- ⁴⁷ A.K. Nanda, K. Kishore. *Polymer*, 42, 2365-2372. (2001)
- ⁴⁸ K. Shanmugananda Murthy and K. Kishore, *European Polymer Journal*, 33. 441-446 (1997).
- ⁴⁹ A. Nanda, K. Kishore, *Macromol. Chem. Phys.* 202, 2155-2160 (2001).
- ⁵⁰ A. K. Nanda and K. Kishore. *Macromololecules*, 34, 1600-1605 (2001).
- ⁵¹ A. K. Nanda and K. Kishore, *Macromolecules*,34, 1558-1563 (2001).
- ⁵² G. Odian, *Principles of polymerization*, J. Weilley, N.Y.,470 (1991).
- ⁵³ F. R. Mayo. *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1289 (1968)

-
- ⁵⁴ Kaufmann, Olaj, Breitenbach, *Makromolekulare Chemie*, 178, 2707 (1977)
- ⁵⁵ karl Riederle, „*Die Oligomerenbildung bei der thermischen Polymerisation von Styrol bis zu hohen Umsätzen des Monomeren*“, (1981)
- ⁵⁶ Elias, Makromoleküle, „*Hüthig & Wepf*“, Verlag Basel, 578 (1981)
- ⁵⁷ A. Husain, A. E. Hamiliec, *J. Appl. Polym. Sci*, 22, 39,(1978)
- ⁵⁸ C. I. Simionescu and A. A. Popa, *Polym Plast. Technol. Eng.*, 31, 35-461 (1992).
- ⁵⁹ W. J. Yoon, K. Y. Choi, *J. App. Polym. Sci*, 46, 1353 (1992)
- ⁶⁰ A. Vallalobos, A. E. Hamiliec, P. E. Wood, *J. Appl. Polym. Sci* 42 ,1207 (1991)
- ⁶¹ W. Dow, „Styrene“, *Am. Chem. Soc*, 217 (1952)
- ⁶² G. Odian, *Principles of polymerization*, J. Weilley, N.Y., 446 (1991).
- ⁶³ Elias, *Makromoleküle*, „*Hüthig & Wepf*“, Verlag Basel, (1981)
- ⁶⁴ Allen & Patrick „*Kinetics and Mechanism of polymerisation reactions*“, J, Willey & Sons, New , 296 (1974)
- ⁶⁵ Wataro ando, „*Organic Peroxides*“, Willey & Sons New York, 345 (1992)
- ⁶⁶ Saul Patai, „*The Chemistry of Peroxides*“, Wiley & Sons New York, 241 (1983)
- ⁶⁷ H. G. Elias, Makromoleküle, „*Hüthig & Wepf*“ Verlag Basel, 573 (1981)
- ⁶⁸ Wataro Ando, „*Organic Peroxides*“, Willey &Sonn New York, S457 (1992)
- ⁶⁹ Buback, Gilbert, Russel, Hill, Moad, O'Doriscol, Sehn, Winnik, *J. Polym. Sci, part A*, 851 (1992).
- H. G. Elias *Polymere von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen* „*Hüthig & Wepf*“ Verlag Heidelberg, 459 (1996)
- ⁷¹ G. Odian, *Principles of Polymerization*, J. Willey, N. Y., 1991.
- ⁷² B. Vollmert, *Grundriss der Makromolekularen Chemie*, Bd. I, E. Vollmert Verlag, Karlsruhe, 1979
- ⁷³ B. C. Brodie, *Ann. 108*, *Ann. 108*, 79 (1858)
- ⁷⁴ J. L. Bolland, *Q. Rev.* 3, 1 (1949).
- ⁷⁵ K. E. Kirk and D. F. OTHMER (Eds), *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol.10 p. 58, 1st Edn, *Interscience Encyclopedia Inc.* (1953).
- ⁷⁶ L. S. Boguslavskaya, *Russ. Chem. Rev.* 34, 503 (1965).
- ⁷⁷ D. Swern, *Organic Peroxides*, Welly Interscience, New York (1970).
- ⁷⁸ D. Maximillian, *Aufbereit. Polyolefinen.* 267 (1984).

-
- ⁷⁹ W. J. Yoon und K. Y. Choi, *Polymer*. 33(21), 4582 (1998).
- ⁸⁰ S. S. Ivanechev, *Polym. Sci. USSR*, 20, 2157 (1979)
- ⁸¹ J. C. Bevington, H.W. Melville, R. P. Taylor, *J. Polym. Sci*, 12, 449 (1954).
- ⁸² k. J. Kim and K.Y. Choi, *Chemical eng sci*, Vol 44, Nr.2, 297-312. (1989).
- ⁸³ Chiu, Carrat, Soong, *Macromolecules*, 13,348 , (1983).
- ⁸⁴ A. M. North, “ *The Collision Theory of Chemical Reactions in liquid*” , Willey&Sons New York, 1964.
- ⁸⁵ P. Wittmer, *Angewandte makromolekulare Chemie*, 170,2809, 1989
- ⁸⁶ Villalobos; Hamielec, Wood, *J. App. Polym. Sci*,42, 629 (1991)
- ⁸⁷ G. D. Lei, K. Y. Choi, *Am. J. Chem. Eng.*, 33,.2067 (1987),
- ⁸⁸ W. J. Yoon, K. Y. Choi, *Polymer*,33, 4582 (1992)
- ⁸⁹ R. E. Cais and F. A. Bovey, *Macromolecules* 10,169 (1977).
- ⁹⁰ S. V. Lebedev, “ *Issledovaniya v Oblasti Dvuetilenovykh Uglevodorov*” (Studies on the Polymerization of Diethylene Hydrocarbons) St. Petersburg,1913.
- ⁹¹ F. R. Mayo. *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 2465 (1958).
- ⁹² A. K. Nanda, and K. Kishore. *Macromolecules*. 2001, 34,1558-1563.
- ⁹³ A.K. Nanda, K. Kishore. *Polymer*. 42, 2365-2372. 2001
- ⁹⁴ E.I. Du Pont de Nemours & Co., *Br. Pat.* 604, 580, July 6 (1984).
- ⁹⁵ H. F. Park, *U.S. Pat.* 2,713,042, July 12 (1955).
- ⁹⁶ N. S. Tsvetkov and R. F. Markovskaya, *Vysokomolek. Soedin.* 6(11), 2051 (1964).
- ⁹⁷ S. S. Ivanechev and Yu. L. Zherebin, *Dokl.Akad. Nauk USSR* 208(3), 664 (1973).
- ⁹⁸ US 4469862, *Nippon Oil and Fats Co. Ltd.*, Japan, 1984.
- ⁹⁹ US 00576010149A, *Elf Atochem*, North America, Inc., 1998.
- ¹⁰⁰ EP 0850929A1, *Elf Atochem* North, America, Inc., 1997.
- ¹⁰¹ EP 0908450A2, *NOF Corporation*, Tokyo, 1997.
- ¹⁰² M. S. Matveentseva, G. S. Bylina u. Y. A. Ol'dekop, *Vestsi Akad. Navuk B. SSR, Ser. Khim. Navuk.* 1973, 99.
- ¹⁰³ Y. A. Ol'dekop, L. A. Churkina u. T. D. Zvereva, *Zh. Obshch. Khim.* 49, 1677 (1977).
- ¹⁰⁴ R. Grieger und H. Dietrich. *Liebigs ann. Chem.* 560,141 [1948].
- ¹⁰⁵ J. Kovorova-Lerchova and Pospisil. *European Polymer Journal*. Vol 14, 463-466 (1977).

-
- ¹⁰⁶ A. Baeyer u. V. Villiger, *B.34*, 743 (1901).
- ¹⁰⁷ A. Rieche u. F. Hitz, *B*, 63,2504 (1930).
- ¹⁰⁸ A. Milas u. D. M. Surgenor, *Am Soc.*; 68, 642 (1946).
- ¹⁰⁹ S. S. Medwedew u. E. N. Alexejwa, *B*. 65,133 (1932).
- ¹¹⁰ EP 0654058B1, *Akzo Nobel N.V.*, NL, 1993.
- ¹¹¹ A. A Miller and F. R. Mayo, *J am Soc.* 78. 1017 (1956).
- ¹¹² R. E. Cay and Bovey, *Makromolecules*, Vol. 10, No.1, 169. 1977
- ¹¹³ N. A. Weir and T. H. Milkie, *Makromol. Chem.*, 179 1989-1998 (1978).
- ¹¹⁴ Tsitsilianis and Staikos, *Macromolecules*, 25, 910. (1992).
- ¹¹⁵ Baysal, B. M.; Bayramli, E., Yuruk, H., Hazer, B. *Makromolekules Chem.* 186, 1269. (1985).
- ¹¹⁶ A. A Miller and F. R. Mayo, *J am Soc.*; 80. 2480 (1957).
- ¹¹⁷ F. R. Mayo; R. A. Gregg; M. S. Matheson, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 1651, 1951
- ¹¹⁸ Tobolsky, A. V.; Baysal, B. M. *J. Polym. Sci*, 11, 471. 1953
- ¹¹⁹ Moad, Solomon, *The Chemistry of Free Radical Polymerization*, Pergamon, 1995.
- ¹²⁰ G. Gleixner, O. F. Olaj, J. W. Breitenbach, *Makromol. Chem.*, 180, 2581 (1979).
- ¹²¹ K. Shanmugananda Murthy, K. Kishore, V. Krishna Mohran, *Macromolecules*, 27, 7109, 1994.