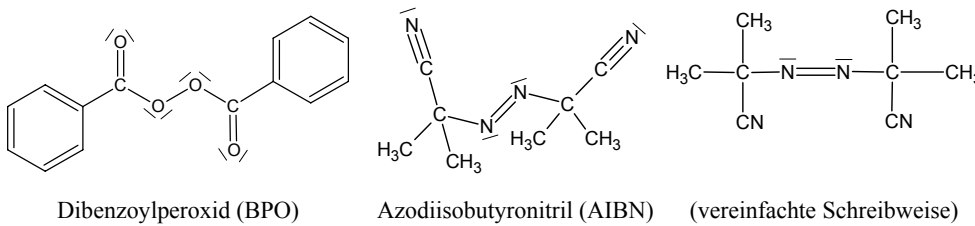


### 3.2 Die thermisch initiierte radikalische Polymerisation

Bei der in der Praxis besonders häufig angewandten thermisch initiierten radikalischen Polymerisation<sup>1</sup> werden als radikalliefernde Substanzen meist Azoverbindungen wie Azodiisobutyronitril (AIBN) oder Peroxide wie Dibenzoylperoxid (BPO) mit einer Bindungsdissoziationsenergie (BDE) von weniger als 40 kcal/mol verwendet, die schon bei Zufuhr von relativ wenig Wärme in Radikale gespalten werden. So sind AIBN und BPO in der Lage, bei Temperaturen von weniger als 100 °C Radikale zu erzeugen. AIBN hat bei 80 °C eine Halbwertszeit von etwa 1,5 h, die Handhabung ist aber immer noch, anders als bei noch empfindlicheren Initiatoren wie z.B. Diperoxyoxalsäureester, relativ ungefährlich [10].

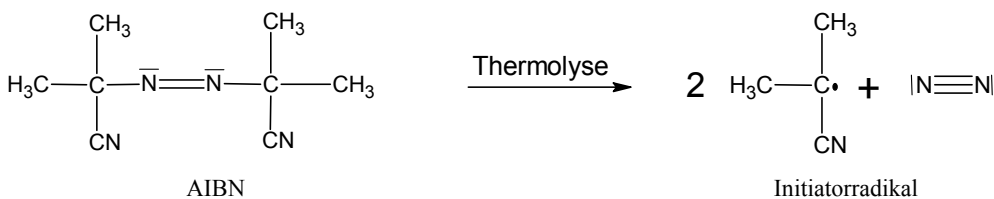


Formel 3.04 – 3.06: BPO und AIBN

Die radikalische Kettenreaktion setzt sich aus Startreaktion (Initiierung), Kettenfortpflanzung und Kettenabbruch zusammen und wird zunächst am Beispiel von AIBN erläutert [11]:

#### Bildung der Initiatorradikale: Thermischer Zerfall von AIBN

Durch Zufuhr von Wärme wird AIBN unter Stickstoffabspaltung thermisch fragmentiert, wobei die Initiatorradikale gebildet werden. Die Geschwindigkeit des Zerfalls von AIBN ist stark temperaturabhängig. Bis 10 % des AIBNs zerfallen sind, dauert es bei 50° C ca. 13 Stunden, bei 90° C dagegen nur 2 min [12].



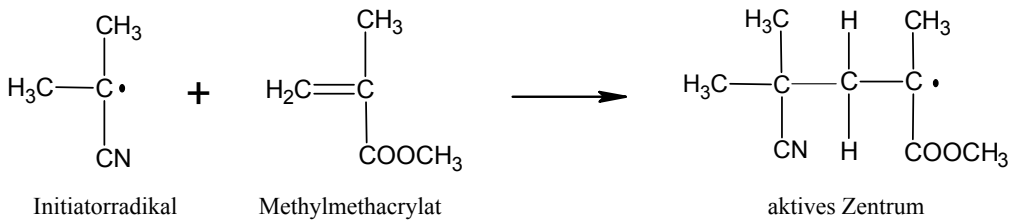
Reaktionsschema 3.01: Radikalbildung bei AIBN

#### Startreaktion: Addition an die C-C- $\pi$ -Bindung

Das Initiatorradikal addiert sich an die  $\pi$ -Bindung der C-C-Doppelbindung des Monomers. Es bildet sich eine neue Radikalstelle aus. Hauptsächlich aus sterischen Gründen verläuft die Addition regioselektiv, d.h. eine neue Bindung zum anderen an der Doppelbindung beteiligtem C-Atom wird durch dessen raumfüllenden Substituenten gestört. Dass im Falle von MMA bei der Addition das energetisch stabilere Radikal entsteht, ist dagegen kein entscheidender Grund

<sup>1</sup> mit „thermischer Polymerisation“ wird häufig auch die Polymerisation ohne Zugabe von Initiatoren verstanden. Dies ist hier nicht gemeint! Die Betonung von „thermisch“ erfolgt hier zur Abgrenzung gegenüber photochemisch oder durch Redoxprozesse initiierten Polymerisationen.

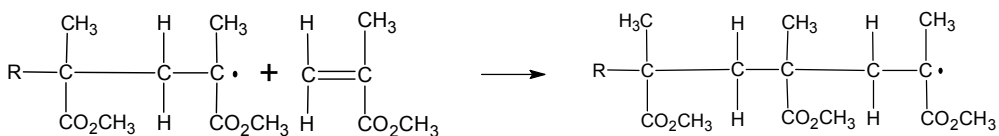
für die Regioselektivität. (Außer sterischen Gründen spielen generell auch elektronische Einflüsse eine Rolle. Nicht die Stabilität der entstehenden Radikale, sondern die Art der frühen Übergangszustände bestimmt die Selektivität.) [13]



Reaktionsschema 3.02: Addition des Radikals an MMA

### Wachstumsreaktion (Kettenfortpflanzung):

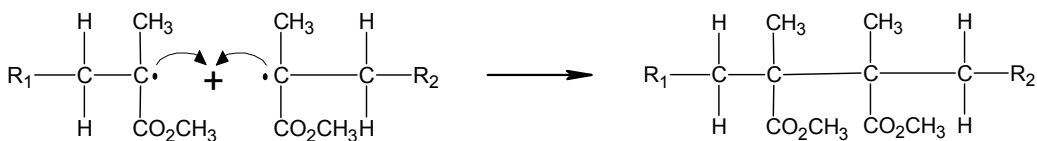
Analog zur Startreaktion kann das neugebildete Radikal mit einem weiteren Monomer reagieren, es entsteht ein neues wachstumsfähiges „Polymerradikal“. Es findet eine Kettenreaktion statt, bei der – im Gegensatz zu den niedermolekularen Kettenreaktionen wie der Chlorknallgasreaktion – zwischen den Gliedern der Reaktionskette chemische Bindungen ausgebildet werden. Aus den weiter oben beschriebenen sterischen Gründen ist auch die Kettenfortpflanzung regioselektiv.



Reaktionsschema 3.03: Kettenfortpflanzung

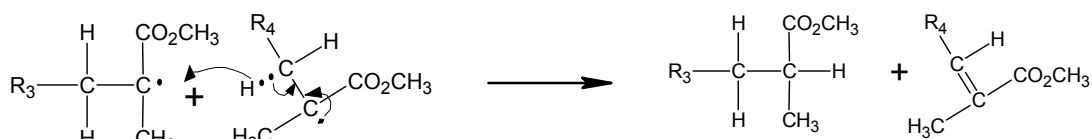
### Kettenabbruchreaktionen: Rekombination und Disproportionierung

Die Reaktionskette kommt zum Erliegen, wenn zwei Radikale miteinander reagieren. Bei der Rekombination bilden die beiden freien Elektronen zweier Polymerradikale (oder seltener eines Polymerradikals und eines Initiatorradikals) ein neues bindendes Elektronenpaar. Gelegentlich kann es auch zu einer direkten Rekombination der aus der Fragmentierung von AIBN entstandenen Radikale kommen, was somit die Initiatorwirksamkeit senken kann.



Reaktionsschema 3.04: Rekombination

Bei der Disproportionierung kommt es durch Übertragung eines Wasserstoffatoms zum Kettenabbruch, wobei ein Makromolekül mit und eins ohne C-C-Doppelbindung entsteht. Bei Methylmethacrylat liegen beide Abbruchmechanismen vor, wobei der Anteil der Disproportionierung mit zunehmender Temperatur steigt. Dies liegt daran, dass für die Übertragung eines Wasserstoffatoms von einem Polymerradikal zum anderen eine höhere Aktivierungsenergie aufgebracht werden muss als beim Kombinationsabbruch.



Reaktionsschema 3.05: Disproportionierung

### Weitere Teilreaktionen:

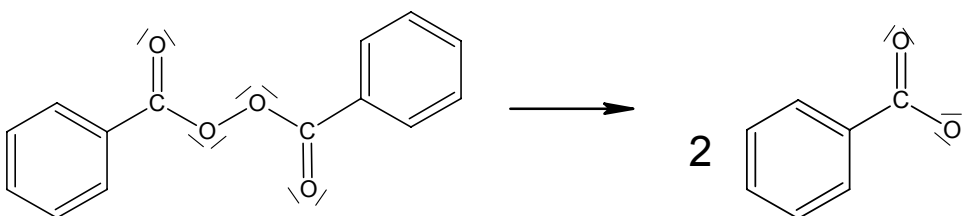
Neben den genannten Reaktionen gibt es weitere, die im Falle von Methylmethacrylat aber eine untergeordnete Rolle spielen, da sie nur in geringem Maße auftreten. Zum einen kann es zu Verzweigungen kommen, wenn es zu einer Wasserstoffübertragung von einem Polymer auf eine wachsende Kette oder dem Initiatorradikal kommt. Damit kommt es am Polymer zu einer neuen Radikalstelle, an der das Wachstum fortgesetzt werden kann, wodurch es – sofern sich die neue Radikalstelle nicht am Ende einer Polymerkette befindet – zu Verzweigungen kommt. Die thermoplastischen Eigenschaften (Löslichkeit, Verformbarkeit) von Polymethylmethacrylat sind Beleg dafür, dass es kaum Verzweigungen gibt, diese Teilreaktion also ziemlich selten vorkommt.

Gelegentlich kann es schon direkt nach der Initiierung zu einer direkten Rekombination der aus der Fragmentierung von AIBN entstandenen Radikale kommen, womit die Initiatorwirksamkeit gesenkt wird. Eine ebenfalls vorkommende Reaktion ist die direkte Entstehung von Radikalen aus Monomeren bei Wärmezufuhr, die dann die Polymerisation initiieren können. Bei Temperaturen von  $< 100^\circ \text{C}$  ist diese Reaktion jedoch vernachlässigbar [14]. Technisch relevant ist diese thermische Polymerisation bei anderen Monomeren unter anderen Bedingungen (z.B. bei der Herstellung von Hochdruckpolyethylen bei Temperaturen bis zu  $400^\circ \text{C}$  und einem Druck von 100 MPa).

Der eigentliche Polymerisationsprozess startet erst verzögert, da käufliches MMA meist mit Stabilisatoren wie Hydrochinon versetzt ist, die eine vorzeitige Polymerisation verhindern sollen. Erst nachdem der Stabilisator verbraucht ist, kommt es zu einem kontinuierlichen Kettenwachstum. Auch gelöster Sauerstoff kann die Reaktion verlangsamen, da Radikale mit Sauerstoff Peroxiradikale bilden, die relativ langsam weiterreagieren. Dagegen kommt es nach einiger Zeit zu einem starken Anstieg des Reaktionsumsatzes (Trommsdorf-Effekt): Wenn die Viskosität so stark gestiegen ist, dass große Moleküle stark in ihrer Bewegung eingeschränkt sind, sinkt die Zahl der Abbruchreaktionen, da sich die Makromoleküle nicht mehr aufeinander zu bewegen können. Dagegen ist das Kettenwachstum nicht eingeschränkt, da die kleineren MMA-Monomere zu den radikalischen Enden der Polymerketten durchdringen können. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird erst kleiner, wenn die Reaktionslösung glasig erstarrt, womit die Monomere eingefroren sind [15].

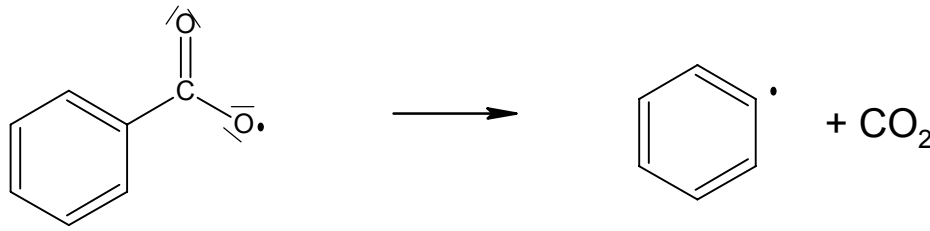
### Dibenzoylperoxid als Initiator

Neben AIBN wird vor allem BPO zur Bildung von Startradikalen verwendet. BPO bildet bei Wärmezufuhr Radikale nach folgendem Muster:



Reaktionsschema 3.06: Radikalbildung bei BPO

Das entstandene Radikal kann nach dem gleichen Muster weiterreagieren wie das AIBN, es kann aber auch noch weiter in ein Kohlenstoffdioxidmolekül und ein Phenylradikal zerfallen, welches dann mit dem monomeren MMA weiterreagiert [16].



Reaktionsschema 3.07: Abspaltung von Kohlenstoffdioxid

Generell sind für die radikalische Polymerisation sowohl BPO wie AIBN geeignet. Die Aktivierungsenergie von BPO liegt bei 129,7 kJ/mol [17], von AIBN bei 134 kJ/mol [18]. Sie liegen also nahe beieinander.

Reaktionen mit BPO oder AIBN können bei Vorlage von Reaktionsbeschleunigern auch bei niedrigeren Temperaturen Polymerisationen starten. Neben der thermischen Aktivierung können Radikale auch auf andere Wege erzeugt werden, wobei in Abschnitt 3.4 auf die photochemisch initiierte Polymerisation noch näher eingegangen wird. Zudem können Radikale außer durch homolytische Bindungsspaltung auch durch Redoxreaktionen [19] (z.B. mit Systemen aus Kaliumperoxodisulfat und Natriumdisulfid) erzeugt werden, wozu auch schon Schulversuche existieren [20]. Auch durch anionische Polymerisationen kann PMMA hergestellt werden (nicht dagegen durch kationische Polymerisation) [21], was aber offenbar keine große technische Bedeutung hat.

### 3.3 Technische Durchführung des Gießverfahrens

Es gibt zahlreiche Arten, Plexiglas herzustellen: Kontinuierliche und diskontinuierliche, mit zusätzlichen Lösemitteln (wie Toluol) oder ohne, je nachdem, ob man Formmassen für Spritzguss oder Extrusion herstellt oder direkt per Gießverfahren PMMA-Halbzeuge erzeugen möchte. Im folgenden wird das Gießverfahren näher beschrieben, welches zwar im technischen Alltag immer mehr durch andere Verfahren ersetzt wird, jedoch noch im großen Umfang, gerade für optisch hochwertige Produkte (z.B. Linsen) angewendet wird und welches vor allem auch leicht in der Schule durchgeführt werden kann. 1995 wurden 75 000 t Halbzeug PMMA in Westeuropa gegossen (Gesamtverbrauch von PMMA in Westeuropa 1995: 221 000 t) [22].

Für die Produktion von Acrylglasplatten nach dem Gießverfahren wird das Monomer mit AIBN oder BPO unter Rückfluss zunächst teilpolymerisiert (Präpolymer, bis zu 30 % des Monomerumsatzes), anschließend wird die Polymerisation in Kammern mit beweglichen Wänden (zur Beherrschung des etwa 20%igen Polymerisationsschrumpfes) im Wasserbad fortgesetzt, wobei abhängig von der Schichtdicke Polymerisationszeiten von mehreren Wochen erforderlich sein können [23].

Eine Vorschrift von Degussa Röhm Methacrylates [24] zur Herstellung von Acrylglasplatten ist Grundlage bei der Entwicklung des Versuchs Nr. 2 (siehe Kapitel 4) gewesen. Bei der Herstellung des Präpolymers in der Originalvorschrift wird zunächst das MMA (mit Inhibitor) in einen Reaktor aus nichtrostendem Stahl gefüllt. Das Monomer wird auf 50° C erhitzt und anschließend mit 0,1 g AIBN pro Liter MMA versetzt. Während 45 min. wird die Temperatur auf 92 °C erhöht, anschließend wird die Temperatur 20 min auf 92 bis 94 °C gehalten. Das entstandene

Präpolymer wird abgekühlt und kann bei Temperaturen von weniger als 20 °C aufbewahrt werden. Anschließend können die Acrylglasplatten aus dem Präpolymer hergestellt werden, indem – je nach Dicke der Platten – zwischen 0,3 (8 mm Dicke) und 5 g (2-4 mm) AIBN je 10 kg Präpolymer hinzugefügt werden. Zudem werden geringe Mengen eines „Release Agent“ hinzugefügt, der das Ablösen der Acrylglasplatte von den Glasplatten der Polymerisationskammer erleichtern soll, ohne gleichzeitig die Gefahr einer vorzeitigen Ablösung zu erhöhen. Diese Polymerisationskammer besteht aus zwei Glasplatten mit einem PVC-Schlauch als Abstandhalter (vgl. Erläuterungen und Abbildungen im 4. Kapitel), die mit Metallklammern zusammengehalten werden. Die gefüllte Form wird 16 Stunden im Wasserbad bei 60° C erhitzt. Anschließend werden die Klammern gelöst und die Kammer wird auf 120° C für drei Stunden erhitzt (Nachtempern zum Umsatz des Restmonomergehalts). Danach wird langsam abgekühlt. Das Glas der Flachkammer wird von der Polymerplatte entfernt, welche nun den gewünschten Maßen entsprechend zurechtgesägt wird.