

Sauerstoffempfindlichkeit der RAFT-Polymerisation – Eine Modellierungsstudie

Emil Pashayev[‡], Felix Kandelhard^{*‡} und Prokopios Georgopoulos^{*}

DOI: 10.1002/cite.202300198

 This is an open access article under the terms of the [Creative Commons Attribution](#) License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.



Supporting Information
available online

Die reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungspolymerisation, kurz RAFT (reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization) genannt, ist eine Methode zur kontrollierten Synthese von Blockcopolymeren und stellt eine Alternative zu lebenden ionischen Polymerisationen dar. Obwohl sie im Vergleich zu diesen weniger anfällig für Verunreinigungen ist, führt Sauerstoff zur Inhibierung der Polymerisation. In einer vorhergehenden Studie wurde ein Modell zur Beschreibung der Inhibierungskinetik der RAFT-Polymerisation von Styrol entwickelt. Basierend auf diesem Modell wird eine ausführliche Sensitivitätsanalyse bezüglich der kinetischen Koeffizienten durchgeführt. Während die Bildung der Polyperoxide durch Sauerstoffaddition hohe Reaktionsgeschwindigkeiten aufweist, konnten deren weiteren Reaktionen (Wachstum und Terminierung) als geschwindigkeitsbestimmende Schritte identifiziert werden. Außerdem zeigte sich eine proportionale Abhängigkeit der Dauer der Inhibierung mit der Sauerstoffkonzentration. Auf Basis der gewonnen Erkenntnisse wurde einer neue Initiierungsstrategie unter Verwendung verschiedener thermischer Initiatoren zur Optimierung der Polymerisation anhand von Simulationen erfolgreich getestet.

Schlagwörter: Kinetische Modellierung, RAFT-Polymerisation, Sauerstoffinhibierung

Eingegangen: 15. Oktober 2023; *revidiert:* 28. März 2024; *akzeptiert:* 11. April 2024

Oxygen Sensitivity of RAFT Polymerization – A Modeling Study

Reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization, or RAFT, is a method for the controlled synthesis of block copolymers and an alternative to living ionic polymerizations. Although it is less susceptible to impurities, oxygen leads to inhibition of the polymerization. In a previous study, a model was developed to describe the inhibition kinetics of the RAFT polymerization of styrene. Based on this model, a detailed sensitivity analysis is performed with respect to the kinetic coefficients. While the formation of polyperoxides by oxygen addition shows high reaction rates, their further reactions (growth and termination) could be identified as rate-determining steps. In addition, a proportional dependence of the duration of inhibition on the oxygen concentration was found. Based on the knowledge gained, a new initiation strategy with different thermal initiators to optimize polymerization was successfully tested using simulations.

Keywords: Inhibition through oxygen, Kinetic modeling, RAFT polymerization

1 Einleitung

Die reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungspolymerisation (reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization, RAFT-Polymerisation) ist eine kontrolliert radikalische Polymerisationsmethode, die sich für die Synthese von Blockcopolymeren eignet [1–3]. Obwohl sie im Vergleich zu lebenden ionischen (anionischen und kationischen) Polymerisationsmethoden

¹Emil Pashayev  <https://orcid.org/0009-0009-9390-6437>,

¹Dr. Felix Kandelhard  <https://orcid.org/0000-0003-1151-3736>

(felix.kandelhard@hereon.de), ¹Dr. Prokopios Georgopoulos

 <https://orcid.org/0000-0002-6394-0628>

(prokopios.georgopoulos@hereon.de)

¹Helmholtz-Zentrum Hereon, Institute of Membrane Research, Max-Planck-Straße 1, 21502 Geesthacht, Deutschland.

[‡]Sollen als gemeinsame Erstautoren betrachtet werden.

weniger anfällig gegenüber den Reaktionsbedingungen und Verunreinigungen ist, führt Sauerstoff durch die Bildung von thermisch stabileren Peroxidradikalen zu einer starken Inhibierung radikalischer Polymerisationen [4–9]. In den letzten Jahren wurden einige Strategien entwickelt, um die Toleranz gegenüber Sauerstoff zu erhöhen [10]. Neben verschiedenen Arbeiten zur ATRP-Polymerisation [11–13] wurde dieses Thema auch für die RAFT-Polymerisationen [14] untersucht. Dabei werden Photoinitiatoren [15], die photokatalytische Umsetzung des Sauerstoffs [16], enzymatische Entgasung [17] oder die Abschirmung der Reaktionslösung durch eine zweite unmischbare Flüssigkeit [18] genutzt. Ein weiterer Ansatz ist der kombinierte Einsatz verschiedener thermischer Initiatoren [19]. Reaktionskinetische Modelle wurden sowohl bereits erfolgreich zur Beschreibung und Optimierung von RAFT-Polymerisationen im Allgemeinen [3, 20, 21] als auch zur Beschreibung der Inhibierung durch Sauerstoff [19, 22] genutzt.

Im Zuge einer früheren Publikation konnte nachgewiesen werden, dass die Re-initiierung einer durch Sauerstoff inhibierten RAFT-Polymerisation ohne negative Beeinflussung der Produkteigenschaften möglich ist [22]. Die Fortsetzung der lebenden Kinetik der RAFT-Polymerisation nach der Entfernung des Sauerstoffs wurde ebenfalls von Siqueira et al. beobachtet [8]. Dies ermöglicht die „Rettung“ eines fehlgeschlagenen Ansatzes und verbessert auf diese Weise die wirtschaftliche Anwendbarkeit der RAFT-Polymerisation. Im Zuge der genannten Studie wurde außerdem ein reaktionskinetisches Modell der RAFT-Polymerisation von Styrol in Lösung erfolgreich erweitert, um die Reaktionskinetik der Inhibierung durch Sauerstoff zu beschreiben. Mit Hilfe dieses Modells konnte der experimentell beobachtete Umsatzverlauf sauerstoffinhibierter RAFT-Polymerisationen mit guter Übereinstimmung beschrieben werden.

In dieser Arbeit wird die ausführliche Sensitivitätsanalyse des genutzten Modells vorgestellt. Dabei werden nicht nur die kinetischen Parameter, sondern auch die Sauerstoffkonzentration variiert, um die Sauerstoffempfindlichkeit der untersuchten Polymerisation genauer zu charakterisieren. Auf diese Weise können Rückschlüsse bezüglich der optimalen Prozessbedingungen in Hinblick auf die Entgasung der Reaktionslösung gezogen werden.

2 Methoden

2.1 Untersuchte Polymerisation

Bei der untersuchten Polymerisation handelt es sich um die Synthese des zweiten Blocks des Blockcopolymer poly(4-vinylpyridin)-*b*-polystyrol. Diese wird als Dispersionspolymerisation mit einem poly(4-vinylpyridin) enthaltenen Makro-RAFT-Reagenz durchgeführt. Die

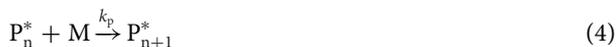
Reaktion beginnt als Lösungspolymerisation. Ab circa 10 % Monomerumsatz bilden sich Polymerpartikel und die Kinetik ändert sich zu der einer Dispersionspolymerisation [2, 22]. Die Polymerisation wird im Lösungsmittelgemisch Wasser:Methanol im Verhältnis 80:20 wt % bei einer Temperatur von 65 °C durchgeführt. Als Initiator wird Azobis(isobutyronitril), kurz AIBN, verwendet. Die verwendete Standardrezeptur ist in den Supporting Information (Tabelle S1) gezeigt.

2.2 Modell-Struktur

In dieser Arbeit wird die durch Sauerstoff inhibierte RAFT-Polymerisation untersucht. Der Umsatz bleibt also stets unterhalb von 10 %, sodass sich ein kinetisches Modell der RAFT-Polymerisation in Lösung verwenden lässt. Das verwendete kinetische Modell der RAFT-Lösungspolymerisation von Styrol basiert auf dem Modell von Rybel et al. [21] und umfasst neben der Kinetik der freien radikalischen Polymerisation die Beschreibung des RAFT-Hauptgleichgewichts und verschiedener Kreuzterminierungsreaktionen. Dieses Modell wurde in der vorherigen Publikation in das Programm Predici [23] implementiert und um eine kinetische Beschreibung der Inhibierung durch Sauerstoff [24] erweitert.

Die Kinetik der aus der freien radikalischen Polymerisation bekannten Reaktionsschritte (Gleichungen (1)–(9)) enthält den Zerfall des Initiators I (Gleichung (1)) in zwei Initiatorradikale I^* mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_z und der Initiatoreffizienz f , den Kettenstart (Gleichung (2) und (3)) mit k_s , das Kettenwachstum mit k_p (Gleichung (4)) und verschiedene Terminierungsreaktionen zwischen aktiven Polymerketten und kleineren Radikalen zu deaktivierten Polymerketten mit dem Koeffizienten $k_t^{1,1}$. Diese umfassen die Terminierung zweier Polymerketten durch Kombination (Gleichung (5)), die Terminierung einer Polymerkette mit einem Initiatorradikal (Gleichung (6)) oder einem aus dem RAFT-Agent stammenden Radikal R^* (Gleichung (7)). Ebenfalls enthalten sind die Terminierungsreaktionen zwischen Initiatorradikal und RAFT-Radikal (Gleichung (8)) sowie zwischen zwei RAFT-Radikalen (Gleichung (9)). Außerdem enthält das Modell das RAFT-Hauptgleichgewicht (Gleichung (10) und (11)), welches die Anlagerung und Fragmentierung einer wachsenden Kette von der RAFT-Gruppe mit den Koeffizienten k_{add} und k_{frag} beschreibt. Die an das RAFT-Reagenz gebundenen Ketten ($R_{RAFT_P_n}$, $P_{m_RAFT_P_n}$ und R_{RAFT_R}) können über verschiedene Reaktionsschritte Kreuzterminierungen mit Initiatorradikalen (Gleichung (12), (15), (18)), RAFT-Radikalen (Gleichung (13), (16), (19)) und wachsenden Ketten (Gleichung (14), (17), (20)) durchführen, die durch den Koeffizienten k_{cross} beschrieben werden.

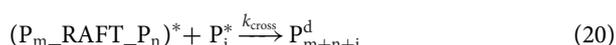
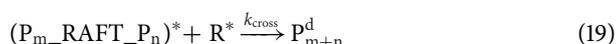
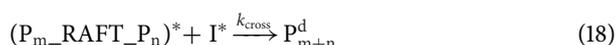
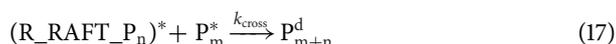
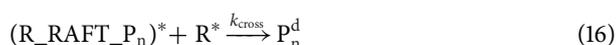
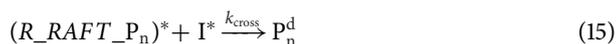
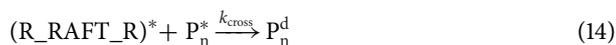
Kinetik der freien radikalischen Polymerisation



RAFT-Hauptgleichgewicht

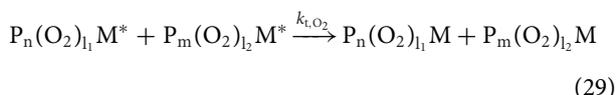
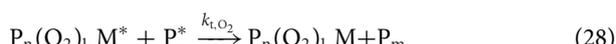
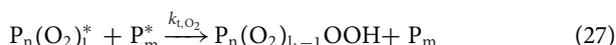
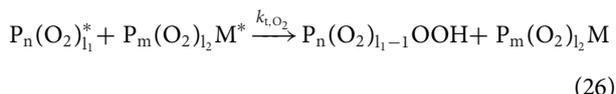
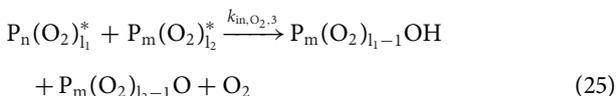
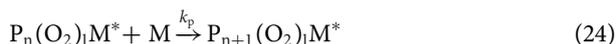
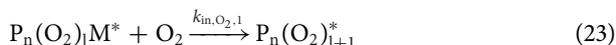
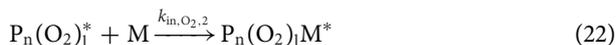


Kreuzterminierungen



Die Inhibierung der Polymerisation durch Sauerstoff wird durch neun Reaktionsschritte beschrieben. In diesen sind

neben k_p vier weitere Koeffizienten ($k_{in,O_2,1}$, $k_{in,O_2,2}$, $k_{in,O_2,3}$ und k_{t,O_2}) enthalten. Die wachsenden Ketten reagieren mit Sauerstoff zunächst zu einem endständigen Peroxidradikal $P_n(O_2)_1^*$ (Gleichung (21)). Dieses kann anschließend durch die Anlagerung von Monomeren (Gleichung (22)) zu peroxidhaltigen Ketten $P_n(O_2)_l M^*$ weiterwachsen. Peroxidhaltige Ketten können mit weiteren Sauerstoffmolekülen (Gleichung (23)) oder Monomeren reagieren (Gleichung (24)). Zwei endständige Peroxidradikale können unter Abspaltung von Sauerstoff eine Disproportionierung eingehen (Gleichung (25)). Die dabei entstehenden Polymerketten weisen je eine Alkohol- $P_m(O_2)_{l_1-1}OH$ und Aldehydfunktion $P_m(O_2)_{l_2-1}O$ als Endgruppe auf. Die peroxidhaltigen Ketten können untereinander und mit wachsenden Ketten auf verschiedenen Wegen weitere Disproportionierungsreaktionen eingehen. Die Disproportionierung eines endständigen Peroxidradikals mit jeweils einer peroxidhaltigen Kette (Gleichung (26)) oder einer peroxidfreien Kette (Gleichung (27)) bildet hydroperoxidterminierte $P_n(O_2)_{l_1-1}OOH$ - sowie Polymerketten mit endständigen Doppelbindungen. Peroxidhaltige Ketten können ebenfalls sowohl mit anderen peroxidhaltigen Ketten (Gleichung (28)) als auch mit peroxidfreien Ketten (Gleichung (29)) eine Disproportionierungsreaktion zu deaktivierten Polymerketten mit endständigen Doppelbindungen eingehen.



Die im Modell verwendeten Geschwindigkeitskoeffizienten sind der Literatur [21, 22, 25–29] entnommen und in Tab. 1 zusammengefasst.

Tabelle 1. Übersicht der verwendeten kinetischen Koeffizienten und die zugehörigen präexponentiellen Faktoren (A_f), Quotienten aus Aktivierungsenergie und universeller Gaskonstante ($E_A \cdot R^{-1}$), Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten bei 60 °C und den jeweiligen Literaturquellen.

Geschwindigkeitskoeffizient	A_f	$E_A \cdot R^{-1}$ [K]	k (60 °C)	Literatur
k_z (AIBN)	$1.58 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$	$1.55 \cdot 10^4$	$9.38 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	[25]
F	–	–	0.7 [–]	[25]
k_p	$4.24 \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	$3.91 \cdot 10^3$	$3.40 \cdot 10^2 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	[26]
k_s	$4.09 \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	$3.14 \cdot 10^3$	$3.96 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	[27]
$k_t^{1,1}$	–	–	$5.01 \cdot 10^8 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	[28]
$k_{in,O_2,1}$	–	–	$3.40 \cdot 10^6 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	[22]
$k_{in,O_2,2}$	–	–	$1.00 \cdot 10^{-3} \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	[22]
$k_{in,O_2,3}$	–	–	$1.94 \cdot 10^{10} \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	[22]
k_{add}	–	–	$1.00 \cdot 10^7 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	[21]
k_{frag}	$4.90 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$	$4.81 \cdot 10^3$	$2.62 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$	[21]
$k_{t \text{ cross}}$	–	–	$1.00 \cdot 10^6 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	[29]
k_{t,O_2}	–	–	$5.01 \cdot 10^8 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	[28]

2.3 Simulationssoftware

Das reaktionskinetische Modell wurde in der Software Predici Version 11.Bayes.5.b. (CIT GmbH, Rastede, Germany, 2021) implementiert [23]. Die Simulationen wurden im full distribution Modus mit einer maximalen Zeitschrittlänge von 5 s und einer initialen Zeitschrittlänge von 0.1 s durchgeführt. Dabei wurden die Standardeinstellungen für den Solver verwendet.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Sensitivitätsanalyse der kinetischen Koeffizienten der Inhibierung durch Sauerstoff

Die durch Sauerstoff induzierte Inhibierung der RAFT-Polymerisation ist im Modell über eine Reihe von Gleichungen implementiert, die die Bildung und Reaktionen verschiedener Peroxidspezies beschreiben. Die Geschwindigkeiten dieser Reaktionen werden durch die Koeffizienten $k_{O_2,1}$, $k_{O_2,2}$, $k_{O_2,3}$ und k_{t,O_2} bestimmt. Um zu identifizieren, welche Reaktionsschritte den größten Einfluss auf die Inhibierungskinetik haben, wurden Sensitivitätsanalysen bezüglich dieser Koeffizienten durchgeführt. Die Simulationen wurden mit der aus der vorherigen Veröffentlichung bekannten Standardrezeptur (Tab. S1, Supporting Information) durchgeführt. Anhand der simulierten Umsatzprofile X und Profile der zahlenmittleren Molmasse (\bar{M}_n) wurde die Sensitivität der einzelnen Koeffizienten untersucht (Abb. 1; Abb. S1 und S2, Supporting Information).

Die Sensitivitätsanalyse zeigt, dass sich das Modell gegenüber den Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{O_2,2}$ und k_{t,O_2} sensitiv verhält. Die Variation der Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{O_2,1}$ und $k_{O_2,3}$ (Abb. S1, Supporting Information) zeigte hingegen keinen bzw. nur einen schwachen Einfluss auf den Monomerumsatz und die Entwicklung der zahlenmittleren Molmasse \bar{M}_n . Im Fall des Koeffizienten $k_{O_2,1}$ zeigt dies, dass die Addition des Sauerstoffs an die wachsenden Polymerketten nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Inhibierung ist. Anhand der fehlenden Modellsensibilität gegenüber dem Koeffizienten $k_{O_2,3}$ lässt sich erkennen, dass die Disproportionierung zweier endständiger Peroxidradikale aufgrund der niedrigen Konzentration vernachlässigbar ist. Die höchste Sensibilität gegenüber dem Modell zeigt der Geschwindigkeitskoeffizient k_{t,O_2}

für die Terminierung der Polyperoxide untereinander und mit peroxidfremden Polymerketten. Aus den simulierten Raten des Sauerstoffverbrauchs (Abb. 2) und dem Monomerumsatz lässt sich deutlich erkennen, dass ein nennenswerter Grad der Polymerisation erst nach vollständigem Verbrauch des Sauerstoffs beginnt. Diese Beobachtung entspricht den Ergebnissen von Siqueira et al. [8] und Taylor et al. [19].

3.2 Sensitivitätsanalyse bezüglich der Sauerstoffkonzentration

Ein weiterer wichtiger Punkt umfasst die Sensitivität des modellierten Systems hinsichtlich der Sauerstoffkonzentration. Hierfür wurden die Sauerstoffkonzentration zwischen 0 ppm und 1200 ppm variiert und der Einfluss auf die simulierten Umsatzprofile und \bar{M}_n -Profile untersucht (Abb. 3). Außerdem wurde eine Simulation mit einer stetigen Sauerstoffflussrate durchgeführt.

Wie zu erwarten, erhöht sich die Zeit der Inhibierung proportional mit der Sauerstoffkonzentration. Wie schon bei der Sensitivitätsanalyse der kinetischen Koeffizienten zu beobachten, beginnt die Zunahme des Umsatzes erst nach vollständigem Verbrauch des Sauerstoffs. Demensprechend führt eine stetige Zufuhr von Sauerstoff zu einem vollständigen Stopp der Polymerisation. Anhand der \bar{M}_n -Profile lässt sich der Effekt der Inhibierung auf die Entwicklung der Molmasse zeigen. Diese nimmt durch die Bildung und Terminierung kurzer Ketten zunächst ab und wächst dann mit dem Umsatz linear. Die RAFT-Polymerisation läuft also nach Verbrauch des Sauerstoffs als kontrollierte Polymerisation weiter. Dieses Verhalten wurde ebenfalls von Siqueira et al. [8] beobachtet.

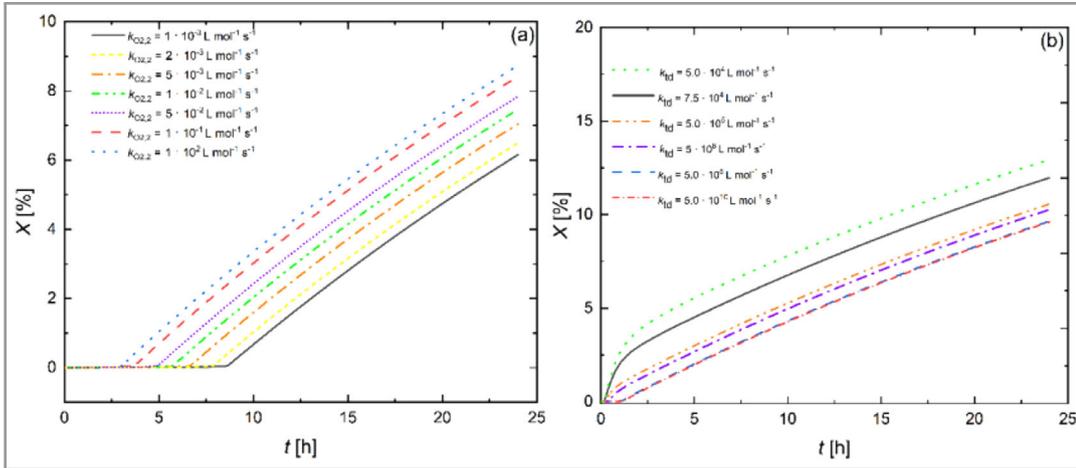


Abbildung 1. Sensitivitätsanalyse der Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{O_2,2}$ (a) und k_{t,O_2} (b) gezeigt anhand der Entwicklung des Monomerumsatzes X .

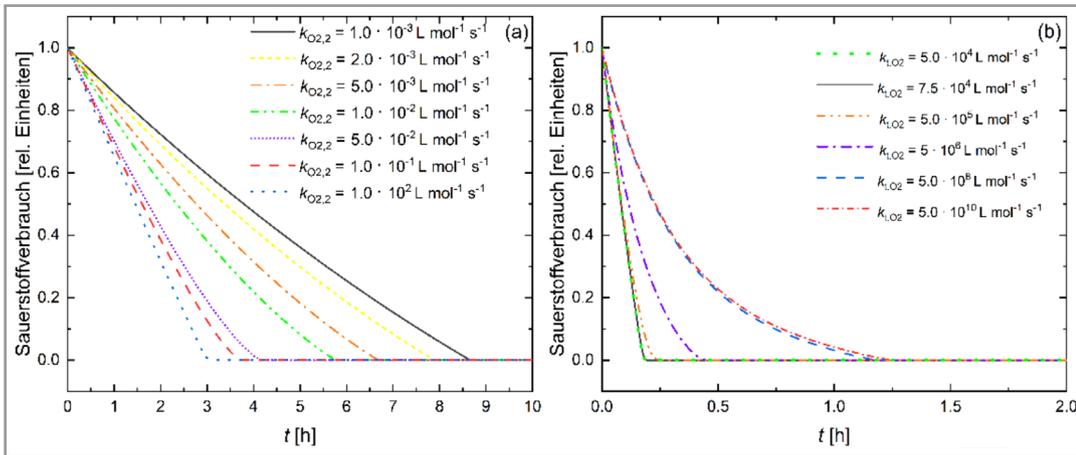


Abbildung 2. Sensitivitätsanalyse des simulierten relativen Sauerstoffverbrauchs für die kinetischen Koeffizienten (a) $k_{O_2,2}$ und (b) k_{t,O_2} .

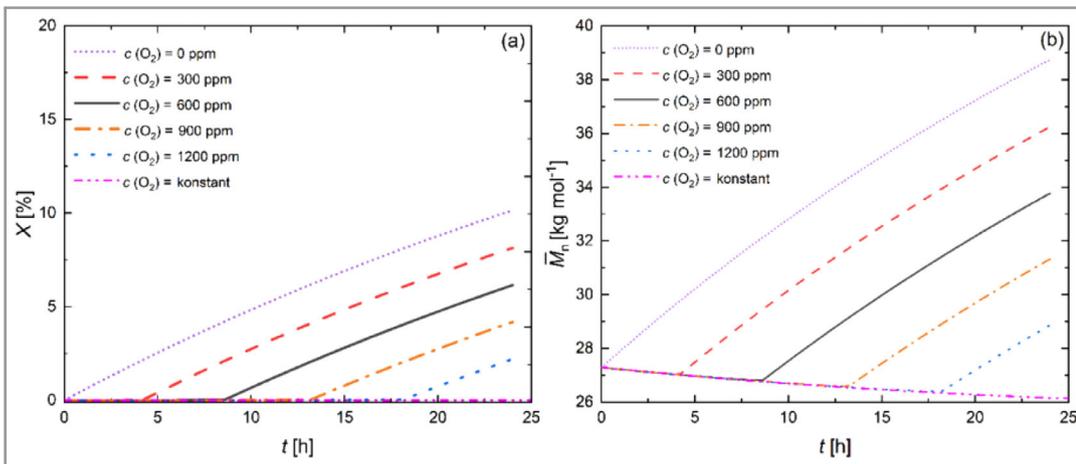


Abbildung 3. Sensitivität der untersuchten Polymerisation gegenüber Sauerstoff anhand der (a) Monomerumsatzprofile X und (b) \bar{M}_n -Profile. Die Sauerstoffkonzentration wurde zwischen 0 und 1200 ppm variiert. Zusätzlich ist eine Simulation mit stetiger Sauerstoffzufuhr (konstanter Sauerstoffkonzentration von 1200 ppm) gezeigt.

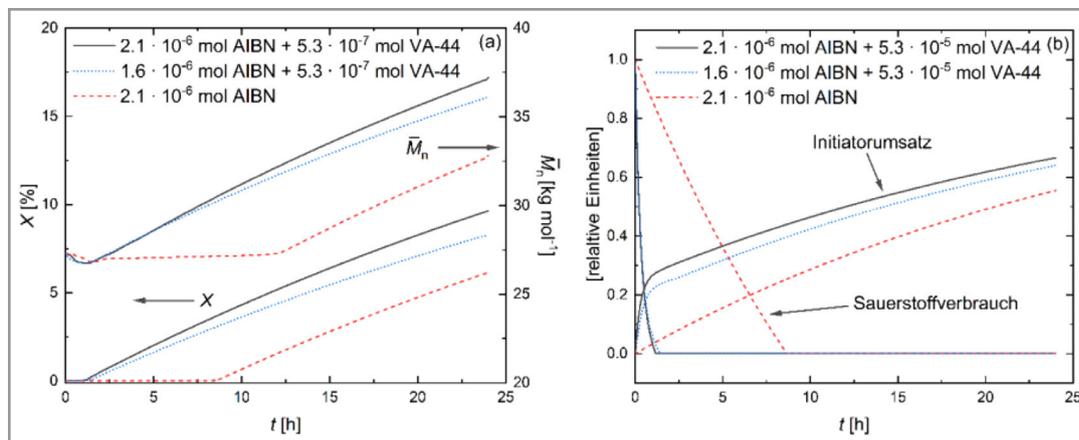


Abbildung 4. (a) Vergleich der Monomerumsatzprofile X und \bar{M}_n -Profile zwischen der Initiierung durch AIBN und der angepassten Initiierungsstrategie mit einer Mischung aus AIBN und VA-44. (b) Umsatzprofile des Initiators und Verbrauch des Sauerstoffs während der Polymerisation.

3.3 Angepasste Initiierungsstrategie

Die durch die Sensitivitätsanalyse der Sauerstoffkonzentration gezeigte hohe Empfindlichkeit der untersuchten RAFT-Polymerisation gegenüber Sauerstoff erschwert die Reaktionsführung, verringert die Reproduzierbarkeit und erhöht die Wahrscheinlichkeit von schwankender Produktqualität. In einer aktuellen Veröffentlichung haben Taylor et al. [19] eine angepasste Initiierungsstrategie vorgeschlagen, die Initiatoren mit verschiedenen Zerfallsgeschwindigkeiten kombiniert, um auf diese Weise die inhibierende Wirkung des Sauerstoffs zu Beginn der Reaktion auszugleichen. Der schnell zerfallende Initiator ((2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid, kurz VA-044) reagiert zu Beginn mit dem vorhandenen Sauerstoff, während der langsame zerfallende Initiator für einen stetigen Radikalfluss sorgt. Durch Anpassung des Verhältnisses der beiden Initiatoren kann der Radikalfluss optimal eingestellt werden. Neben der bisherigen Standardrezeptur (ausschließlich AIBN) wird eine Rezeptur mit der gleichen Gesamtstoffmenge an Initiator (aufgeteilt auf AIBN und VA-044) und eine Rezeptur mit zusätzlichem VA-044 (gleichbleibende Stoffmenge AIBN) getestet. Die simulierten Entwicklungen des Umsatzes und der \bar{M}_n bei Verwendung der jeweiligen Rezepturen lassen sich nun vergleichen (Abb. 4). Die Arrhenius-Daten für den Geschwindigkeitskoeffizienten des Zerfalls des Initiators VA-044 wurden aus dem Datenblatt des Herstellers (Wako-Chemicals) entnommen [30]. Der präexponentielle Faktor beträgt $1.29 \cdot 10^{13} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und die Aktivierungsenergie ($E_A \cdot R^{-1}$) $1.30 \cdot 10^4 \text{ K}$.

Unabhängig von der genauen Rezeptur zeigen die simulierten Profile bei Verwendung der angepassten Initiierungsstrategie einen deutlich schnelleren Verbrauch des Sauerstoffs und damit schnelleren Start der RAFT-Polymerisation. Im Verlauf des \bar{M}_n lässt sich der Effekt der zu Beginn der Polymerisation deutlich erhöhten Radikalkonzentration erkennen. Das \bar{M}_n nimmt durch die

Terminierung vieler kurzen Ketten zunächst ab, steigt dann nach Verbrauch des enthaltenen Sauerstoffs zusammen mit dem Monomerumsatz an. Obwohl im Vergleich zur Veröffentlichung von Taylor et al. [19] eine andere Rezeptur verwendet wurde, entsprechen die hier gezeigten Simulationsergebnisse qualitativ dem beobachteten Verhalten der Polymerisationen.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Durch eine ausführliche Sensitivitätsanalyse der Geschwindigkeitskoeffizienten konnten die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritte der Inhibierung durch Sauerstoff identifiziert werden. Das Modell weist die höchste Sensitivität gegenüber den Koeffizienten $k_{\text{in},\text{O}_2,2}$ und k_{t,O_2} auf. Diese Ergebnisse zeigen, dass nicht die Bildung der Peroxidradikale durch die Addition von Sauerstoff an wachsende Polymerketten, sondern deren weitere Reaktionen geschwindigkeitsbestimmend für die Inhibierung sind. Diese Reaktionen umfassen die Addition von Monomeren an die endständigen Peroxidketten sowie deren Deaktivierung durch Disproportionierung mit anderen Polymerradikalen. Die direkte Disproportionierung zweier endständiger Peroxidketten spielt aufgrund der sehr niedrigen Konzentration nur eine untergeordnete Rolle. Außerdem konnte eine proportionale Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration mit der zeitlichen Dauer der Inhibierung nachgewiesen werden. Nach vollständigem Verbrauch des Sauerstoffs unter der Bedingung, dass noch aktiver Initiator vorhanden ist, setzt die RAFT-Polymerisation wieder ein.

Das Modell wurde anschließend genutzt, um die von Taylor et al. [19] vorgeschlagene Initiierungsstrategie in Form von Simulationen anzuwenden. Die Ergebnisse der Simulationen zeigen, dass die vorgeschlagene Strategie zu einem schnelleren Abbau der Sauerstoffkonzentration und damit höheren Umsatz führt. Im Rahmen dieser Studie wurden

die Ergebnisse der Simulation noch nicht experimentell validiert. Dies sollte für die Bestätigung des Ergebnisses noch durchgeführt werden. Unabhängig davon zeigt diese Studie die Vorteile eines reaktionskinetischen Modells für die Optimierung einer Polymerisation. Ohne die Verwendung des Modells wären lange Versuchsreihen für die Implementierung einer neuen Rezeptur notwendig. Das entwickelte Modell ist imstande, die untersuchte RAFT-Polymerisation sowie den Einfluss der Sauerstoffkonzentration abzubilden.

Zunächst einmal müssen die im Rahmen dieser Studie gesammelten Ergebnisse durch experimentelle Daten validiert werden. Außerdem sollte das Modell erweitert werden, da es sich bei der untersuchten RAFT-Polymerisation um eine Dispersionspolymerisation handelt. Aus diesem Grund kann das Modell nur für die Startphase, die als Lösungspolymerisation abläuft, bis zu einem Umsatz von circa 10 % eingesetzt werden. Die durch die Dispersionskinetik induzierte Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit wird bisher nicht abgebildet. Ein weiterer Punkt, der möglicherweise für die Inhibierungskinetik durch Sauerstoff eine Rolle spielt, ist das Verhalten der durch die Reaktion mit Sauerstoff gebildeten Polyperoxide. Diese können besonders bei höheren Temperaturen (>100 °C) zerfallen [31] und auf diese Weise zu einer Re-initiierung der Polymerisation führen. Der hier betrachtete Prozess wird in einem Gemisch aus Methanol:Wasser bei einer Temperatur von 65 °C knapp unterhalb des Siedepunktes durchgeführt, sodass unter Normaldruck keine weitere Temperaturerhöhung möglich ist. Außerdem sind besonders bei längeren Prozessen auch die eingesetzten RAFT-Agents in diesem Temperaturbereich nicht stabil [32]. Aus den genannten Gründen spielt der Zerfall der Polyperoxide für den untersuchten Prozess keine bedeutende Rolle.

Supporting Information

Weitere Informationen (Supporting Information) zu diesem Artikel sind verfügbar auf DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.202300198>.

Danksagung

Die Autoren danken Silvio Neumann und Maren Brinkmann für die Durchführung der NMR- und GPC-Messungen, und Juliane Schymura für die sprachliche Korrektur. Diese Arbeit wurde durch den Impuls- und Vernetzungsfonds der Helmholtz-Gemeinschaft, Projekt DACStorE (KA2-HSC-12) unterstützt.

Open access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Formelzeichen

A_f [wechselnde Einheit] präexponentieller Faktor (Arrhenius-Gleichung)

c	[mol L ⁻¹]	Konzentration
E_A	[J mol ⁻¹]	Aktivierungsenergie (Arrhenius-Gleichung)
k	[wechselnde Einheit]	kinetischer Geschwindigkeitskoeffizient
M	[kg mol ⁻¹]	Molmasse
\bar{M}_n	[kg mol ⁻¹]	zahlenmittlere Molmasse
N	[mol]	Stoffmenge
R	[J mol ⁻¹ K ⁻¹]	universelle Gaskonstante
t	[h]	Zeit
X	[%]	Monomerumsatz

Indizes

add	Addition
cross	Kreuzterminierung / cross termination
d	tote Polymerketten
frag	Fragmentierung
II, I2	Anzahl der Peroxideinheiten in Polyperoxiden
m, n	Anzahl der Wiederholungseinheiten in Polymeren
in, O ₂	Koeffizienten der Sauerstoffinhibierung
p	Wachstum / propagation
s	Kettenstart
t	Terminierung
td	Terminierung und Disproportionierung
z	Zerfall
*	Radikal

Abkürzungen

AIBN	Azobis(isobutyronitril)
ATRP	radikalische Atomtransferpolymerisation / radical atom transfer polymerization
I	Initiator
M	Monomer
P	Polymerkette
R	Rest
RAFT	reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungspolymerisation / reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization

Literatur

- [1] S. Perrier, *Macromolecules* **2017**, *50* (19), 7433–7447. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00767>
- [2] K. Nieswandt, P. Georgopoulos, V. Abetz, *Polym. Chem.* **2021**, *12* (15), 2210–2221. DOI: <https://doi.org/10.1039/d1py00074h>
- [3] F. Kandelhard, E. Pashayev, J. Schymura, P. Georgopoulos, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2023**, *62* (4), 8696–8708. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c00607>
- [4] S. Schulze, H. Vogel, *Chem. Eng. Technol.* **1998**, *21* (10), 829–837. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4125\(199810\)21:10<829::AID-CEAT829>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4125(199810)21:10<829::AID-CEAT829>3.0.CO;2-T)
- [5] S. C. Ligon, B. Husár, H. Wutzel, R. Holman, R. Liska, *Chem. Rev.* **2013**, *114* (1), 557–589. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr3005197>

- [6] C. E. Barnes, R. M. Eloffson, G. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72* (1), 210–215. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01157a059>
- [7] V. A. Bhanu, K. Kishore, *Chem. Rev.* **1991**, *91* (2), 99–117. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr00002a001>
- [8] J. S. Siqueira, M. Crosley, W. F. Reed, *J. Phys. Chem. B* **2022**, *126* (51), 10933–10947. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c06067>
- [9] F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80* (10), 2465–2480. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01543a030>
- [10] J. Y. Boyer, R. Chapman, A. J. G. Cyrille, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (12), 4357–4387. DOI: <https://doi.org/10.1039/c7cs00587c>
- [11] G. Szczepaniak, L. Fu, H. Jafari, K. Kapil, K. Matyjaszewski, *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54* (7), 1779–1790. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00032>
- [12] S. D. Casa, K. Parkatzidis, N. Truong, A. Anastasaki, *J. Polym. Sci.* **2023**, *61* (23), 3087–3094. DOI: <https://doi.org/10.1002/pol.20230479>
- [13] K. Parkatzidis, N. Truong, R. Whitfield, C. E. Campi, B. Grimm-Lebsanft, S. Buchenau, M. A. Rübhausen, S. Harrison, D. Konkolewicz, S. Schindler, A. Anastasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145* (3), 1906–1915. DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.2c11757>
- [14] M. D. Nothling, Q. Fu, A. Reyhani, S. Allison-Logan, K. Jung, J. Zhu, M. Kamigaito, C. Boyer, G. G. Qiao, *Adv. Sci.* **2020**, *7* (20), 2001656. DOI: <https://doi.org/10.1002/adv.202001656>
- [15] B. Zhao, J. Li, Y. Xiu, X. Pan, Z. Zhang, J. Zhu, *Macromolecules* **2022**, *55* (5), 1620–1628. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c02521>
- [16] J. Phommalsack-Lovan, Y. Chu, C. Boyer, J. Xu, *Chem. Commun.* **2018**, *54* (50), 6591–6606. DOI: <https://doi.org/10.1039/c8cc02783h>
- [17] B. Yuan, T. Huang, X. Wang, Y. Ding, L. Jiang, Y. Zhang, J. Tang, *Macromol. Rapid. Commun.* **2021**, *43* (1), 2100559. DOI: <https://doi.org/10.1002/marc.202100559>
- [18] K. M. Burridge, N. D. A. Watuthantrige, C. Payne, R. C. Page, D. Konkolewicz, *J. Polym. Sci.* **2021**, *59* (21), 2530–2536. DOI: <https://doi.org/10.1002/pol.20210386>
- [19] N. G. Taylor, M. H. Reis, T. P. Varner, J. L. Rapp, A. Sarabia, F. A. Leibfarth, *Polym. Chem.* **2022**, *13* (33), 4798–4808. DOI: <https://doi.org/10.1039/d2py00603k>
- [20] F. Kandelhard, K. Schuldt, J. Schymura, P. Georgopoulos, V. Abetz, *Macromol. React. Eng.* **2021**, *15* (4), 2000058. DOI: <https://doi.org/10.1002/mren.202000058>
- [21] N. D. Rybel, P. H. M. Van Steenberge, M. F. Reyniers, C. Barner-Kowollik, D. R. D'hooge, G. B. Marin, *Macromol. Theory Simul.* **2017**, *26* (1), 1600048. DOI: <https://doi.org/10.1002/mats.201600048>
- [22] E. Pashayev, F. Kandelhard, P. Georgopoulos, *Macromol. React. Eng.* **2023**, *17* (2), 2200068. DOI: <https://doi.org/10.1002/mren.202200068>
- [23] M. Wulkow, *Macromol. React. Eng.* **2008**, *2* (6), 461–494. DOI: <https://doi.org/10.1002/mren.200800024>
- [24] R. Li, F. J. Schork, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45* (9), 3001–3008. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie0512439>
- [25] J. P. Van Hook, J. P. Tobolsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80* (4), 779–782. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01537a006>
- [26] M. Buback, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, B. Klumperman, F. D. Kuchta, L. G. Manders, K. F. O'Driscoll, G. T. Russell, J. Schweer, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196* (10), 3267–3280. DOI: <https://doi.org/10.1002/macp.1995.021961016>
- [27] K. Héberger, H. Fischer, *Int. J. Chem. Kinet.* **1993**, *5* (11), 249–263. DOI: <https://doi.org/10.1002/kin.550251105>
- [28] G. Johnston-Hall, M. J. Monteiro, *Macromolecules* **2008**, *41*, 727–736. DOI: <https://doi.org/10.1002/pola.22684>
- [29] S. Houshyar, D. J. Keddie, G. Moad, R. J. Mulder, S. Sauberna, J. Tsanaktsidisa, *Polym. Chem.* **2012**, *3* (7), 1879. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2PY00529H>
- [30] Wako, *Datenblatt VA-044*, <https://specchem-wako.fujifilm.com/europe/de/water-soluble-azo-initiators/VA-044.htm>. (Zugriff am 19. 09. 2023)
- [31] G. Sivalingam, P. De, R. K. Karthik, G. Madras, *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *84* (1), 173–179. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polydegradstab.2003.10.008>
- [32] E. V. Chernikova, A. V. Plutalova, E. S. Garina, D. V. Vishnevetsky, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 3622–3632. DOI: <https://doi.org/10.1039/c6py00301j>