

Die Kinetik der durch α -Azoisobuttersäurenitril angeregten Indenpolymerisation*.

Von

J. W. Breitenbach und A. Schindler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 11. Febr. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 14. Febr. 1952.)

Von der großen Zahl ungesättigter Verbindungen, die durch freie Radikale zur Polymerisation angeregt werden können, sind bekanntlich einige durch die Fähigkeit ausgezeichnet, auch als reine Substanzen, unter Ausschluß aller fremden Radikalquellen, bei geeigneten Temperaturen mit gut reproduzierbarer Geschwindigkeit zu polymerisieren. Die am besten untersuchten Substanzen dieser Gruppe sind das Styrol und seine im Kern substituierten Derivate. Die noch vielfach verbreitete Meinung, daß Polymerisationsgeschwindigkeiten immer schlechter reproduzierbar und die diesbezüglichen Angaben mit einer größeren Unsicherheit behaftet sind als bei Geschwindigkeiten von Reaktionen im niedrigmolekularen Bereich, trifft hier auf keinen Fall zu. Als Eigenschaft eines reinen Stoffes ist die Polymerisationsgeschwindigkeit im Gegenteil besonders einfach zu standardisieren; man muß nur bedenken, daß die Luft für diese Stoffe kein indifferentes Medium ist, und dafür Sorge tragen, daß der allgegenwärtige Sauerstoff weitgehend ausgeschlossen wird.

Die Fähigkeit zur Wärmepolymerisation besitzt auch das Inden, das man als ein Styrolderivat auffassen kann, bei dem die Vinylgruppe und der aromatische Kern noch zusätzlich durch eine Methylengruppe verbunden sind. Es besteht aber ein ganz auffälliger Unterschied zum Styrol: Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist um Größenordnungen kleiner und ebenso das Molgewicht der Polymerisate. Während z. B. reines Styrol bei 120° C mit einer Anfangsgeschwindigkeit von 8,9%

* Herrn Prof. Dr. A. Skrabal zum 75. Geburtstag gewidmet.

Teerverwertung, Duisburg-Meiderich, bei dem eine einmalige Fraktionierung genügte, um ein schmelzpunktreines Produkt (Schmp. = $-1,78^\circ$) zu erhalten ($n_D^{20} = 1,5765$, $d_4^{20} = 0,9961$ und $d_4^{50} = 0,9709$). — Das Azoisobuttersäurenitril wurde nach *Thiele* und *Heuser*³ dargestellt und 2mal aus Äthanol umkristallisiert (Gef. N 34,21, ber. N 34,12%).

Versuchsmethodik.

Neben einigen Polymerisationsumsatzbestimmungen durch Abdampfen des Monomeren und Wägung des Rückstandes wurden vor allem dilatometrische Geschwindigkeitsmessungen bei 50° ausgeführt. Es bewährte sich der folgende einfache Dilatomertyp (Abb. 1), der uns auch schon früher bei polymerisationskinetischen Messungen an Styrol gute Dienste geleistet hatte.

Die Lösung des Azoisobuttersäurenitrils in Inden wurde in *A* unter Stickstoff eingebracht, mehrmals im Hochvak. entgast und dann das Gefäß bei *B* von der Pumpe abgeschmolzen. Durch Kippen wurde das eigentliche Dilatometer bis zu einer bestimmten Höhe in der weiteren, kalibrierten Kapillare *C* gefüllt, wobei *A* und *D* auf 20° gehalten wurden. Diese Höhe war aus der bekannten Dichte des Indens bei 20° und 50° so berechnet worden, daß bei der Versuchstemp. von 50° der Meniskus einen geeigneten Stand in der Meßkapillare *E* einnahm. Das Dilatometer wurde dann bei *F* abgeschmolzen, in den Thermostaten eingebracht und die durch die Polymerisation hervorgerufene Kontraktion mit einem Kathetometer verfolgt. Einer Ablesegenauigkeit von 0,1 mm entsprachen $3 \cdot 10^{-4}\%$ Kontraktion bei einem durchschnittlichen Dilatometerinhalt von 20 ccm und einem Kapillarvolumen von $6 \cdot 10^{-4}$ ccm pro mm Länge.

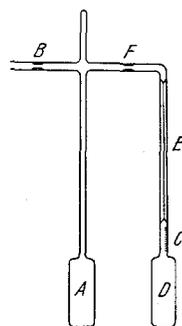


Abb. 1.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Azoverbindung wurde durch Messung des entwickelten Stickstoffvolumens bestimmt. Es wurde durch die Lösung bei Zimmertemp. so lange reines CO_2 aus Trockeneis² durchgeleitet, bis im angeschlossenen Azotometer nur mehr Mikrobäschen auftraten. Darauf wurde das Kölbchen mit der Lösung in den Thermostaten gesenkt und bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit des CO_2 in regelmäßigen Zeitabständen das gebildete Stickstoffvolumen gemessen.

Vergleich mit p-Chlorbenzoylperoxyd.

Zunächst wollten wir einen Vergleich der Wirkung des Azoisobuttersäurenitrils mit der des früher untersuchten p-Chlorbenzoylperoxyds durchführen (Tabelle 1).

Die Polymerisate wurden durch Viskositätsmessung des Reaktionsgemisches charakterisiert. Infolge der niedrigen Molgewichte der Polyindene ist eine Reinigung durch Umfällung nicht ohne Verlust der niedrigstmolekularen Anteile möglich. Um einen Aufschluß über die

³ *J. Thiele* und *K. Heuser*, *Liebigs Ann. Chem.* **290**, 1 (1896).

Tabelle 1. Polymerisation des Indens bei 100° mit Azoisobuttersäurenitril und p-Chlorbenzoylperoxyd.

Anregung mit 0,001 Mole/Mol Inden	Reaktionsdauer in Stdn.	Polymerisationsumsatz in %	Spezifische Viskosität der Reaktionsmischung η_s	η_s/c l/g
Azoisobuttersäurenitril ...	1	2,1	0,0961	0,0046
	2	2,3	—	—
p-Chlorbenzoylperoxyd ...	1	1,0	0,040	0,0039
	2	1,3	0,051	0,0040

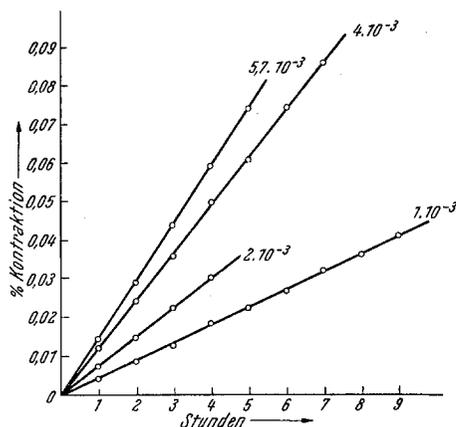


Abb. 2. Dilatometergeraden zu Tabelle 2.

Größe der Molgewichte zu erhalten, wurden bei der schon früher untersuchten thermischen Polymerisation jetzt auch Viskositätsmessungen durchgeführt. Es zeigte sich, daß z. B. nach 10 Stdn. bei 160° die spezifische Viskosität des Reaktionsgemisches 0,0706 betrug. Unter diesen Bedingungen ist nach Breitenbach und Bremer¹ ein Umsatz von 1,9% mit dem mittleren Polymerisationsgrad $\bar{P} = 4,6$ erreicht. Die reduzierte spezifische Viskosität für dieses Produkt ist daher 0,0037 l/g. In der gleichen Größenordnung liegen auch die in Tabelle 1 angegebenen η_s/c -Werte.

Wie man sieht, sind diese Werte für Peroxyd- und Azonitrilanregung sehr ähnlich. Nach allem, was man über die Wirksamkeit der Azoverbindung weiß, ist es von vornherein sehr unwahrscheinlich, daß sie eine Abbruchs- oder Übertragungsreaktion mit der wachsenden Kette eingehen kann. Die übereinstimmenden Werte der reduzierten spezifischen Viskosität machen es aber besonders unwahrscheinlich, daß die früher angenommene Abbruchsreaktion mit dem Peroxyd wirklich stattfindet. Sie zeigen vielmehr, daß beide Substanzen durch ihren Zerfall in Radikale nur als Polymerisationsanreger wirken. Die Zerfallsgeschwindigkeiten bei 100° sind aber offenbar so groß, daß nach 1 Std. schon die Hauptmenge zersetzt ist.

Polymerisationsgeschwindigkeit.

Um die quantitative Beziehung zwischen Zersetzungsgeschwindigkeit der Azoverbindung und Polymerisationsgeschwindigkeit kennenzulernen,

wurden Versuche mit der Azoverbindung bei 50° ausgeführt; die Polymerisation wurde in diesem Falle dilatometrisch verfolgt (Abb. 2).

Die Kontraktionsgeschwindigkeit steigt mit der Konzentration der Azoverbindung in regelmäßiger Weise an. Macht man auch beim Inden die in Anbetracht der kurzkettingen Polymerisate hier freilich besonders heikle Voraussetzung der Unabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der wachsenden Ketten von der Kettenlänge, so sollte bekanntlich bei bimolekularer Abbruchsreaktion der wachsenden Ketten Proportionalität dieser Geschwindigkeit mit der Wurzel aus der Anregerkonzentration vorhanden sein. Das ist, wie Tabelle 2 (Spalte 3) zeigt, nicht der Fall.

Tabelle 2. Kontraktionsgeschwindigkeit bei der Indenpolymerisation mit Azoisobuttersäurenitril bei 50° C.

Mole Azoisobuttersäurenitril/Mol Inden $c_A \cdot 10^3$	Kontraktion Bruchteile/Std. $v_K \cdot 10^5$	$v_K/\sqrt{c_A} \cdot 10^3$	c_A/v_K	
			gef.	ber.
0,99	4,56	1,45	21,7	21,3
1,93	7,50	1,71	25,8	26,0
4,02	12,32	1,94	32,6	33,7
5,72	14,84	1,96	38,6	37,8

Die Zunahme des Quotienten $v_K/\sqrt{c_A}$ mit c_A spricht dafür, daß auch eine Abbruchsreaktion eine Rolle spielt, die in bezug auf die wachsende Kette von erster Ordnung ist. Unter der plausiblen Annahme, daß es sich dabei um eine Reaktion der wachsenden Kette mit dem Monomeren handelt, ergibt sich die Stationaritätsbedingung

$$2 k_0 \cdot c_A = k_3 \cdot c_{RK}^2 + k_3' \cdot c_{RK} \cdot c_M$$

c_A Konzentration des Azoisobuttersäurenitrils,

c_{RK} Konzentration der wachsenden Ketten,

c_M Konzentration des Monomeren,

k_0 Zerfallskonstante des Azoisobuttersäurenitrils,

k_3, k_3' Geschwindigkeitskonstanten der Abbruchsreaktionen

und daraus durch Einführung der Polymerisationsgeschwindigkeit v_2

$$v_2 = k_2 \cdot c_{RK} \cdot c_M,$$

$$c_A/v_2 = (k_3/2 k_0 \cdot k_2^2 \cdot c_M^2) \cdot v_2 + k_3'/2 k_0 \cdot k_2.$$

In diese Beziehung kann die der Polymerisationsgeschwindigkeit proportionale Kontraktionsgeschwindigkeit v_K eingeführt werden. Die Werte für c_A/v_K sind in der vorletzten Spalte von Tabelle 2 enthalten. Wie es die obige Gleichung verlangt, nehmen sie innerhalb der Versuchsgenauigkeit mit v_K zu nach

$$c_A/v_K = 14 + 1,6 \cdot 10^5 \cdot v_K.$$

diesbezüglich keine exakten Zahlen angeben können. Das Prinzipielle wird aber durch einen Versuch, der für einige andere durchaus typisch ist, gezeigt. Ein Polyinden, das bei 100° mit einer Anfangskonzentration an Azoisobuttersäurenitril von $1 \cdot 10^{-3}$ Mole/Mol Inden bei einer Polymerisationsdauer von 2 Stdn. erhalten worden war, hatte nach Reinigung durch Umfällen mit Methanol aus Toluollösung, wobei auch niedrigmolekulare Anteile des Polymeren verlorengingen, und Extraktion mit Methanol einen Stickstoffgehalt von 0,27% und eine reduzierte spezifische Viskosität in Toluollösung von 0,0043. Für ein Atom Stickstoff pro Molekel Polymeres würde man aus dem Stickstoffgehalt ein mittleres Molgewicht von etwa 5000 berechnen. Nach den kryoskopischen Molgewichtsbestimmungen von *Breitenbach* und *Bremer*¹ sollte dem gemessenen Viskositätswert etwa ein Molgewicht von 1000 entsprechen. Wenn dieser Wert auch nicht sehr genau ist, so scheint es doch ziemlich sicher zu sein, daß nicht jede Polyindenenmolekel ein Stickstoffatom, das heißt eine Radikalendgruppe enthält. Im Sinne des eben diskutierten Reaktionsmechanismus bedeutet das, daß doch mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit über das Indenradikal eine Übertragungsreaktion stattfindet. Dadurch entstehen nämlich Polyindenenketten, die keine Radikalendgruppen enthalten. Die gleiche Erklärungsmöglichkeit besteht natürlich für den eingangs erwähnten Befund, daß mit p-Chlorbenzoylperoxyd gestartete Polyindene im Mittel weniger als ein Peroxydbruchstück in der Molekel enthalten.

Mittlerer Polymerisationsgrad.

Eine wichtige Frage ist es natürlich auch, in welcher Weise der mittlere Polymerisationsgrad der Polymerisate von der Konzentration der Azoverbindung abhängt. Zu ihrer Klärung haben wir Polymerisationen bei den in Tabelle 2 angegebenen Konzentrationen ausgeführt und nach Reaktionsdauern unterbrochen, die nach den Dilatometerkurven etwa gleichen Polymerisationsumsätzen entsprachen. Es wurde direkt die Viskosität des Reaktionsgemisches und der Ausgangsmischung gemessen (Tabelle 3).

Tabelle 3. Reduzierte spezifische Viskositäten von Polyindenen bei verschiedenen Azoisobuttersäurenitril-Konzentrationen. Polymerisationstemperatur 50° C.

Konzentration der Azoverbindung in Mole/Mol Inden $\cdot 10^3$	1,04	2,09	3,99	5,72
Kontraktion in % (ΔV)	0,0412	0,0463	0,0427	0,0438
Spezifische Viskosität des Reaktions- gemisches η_s	0,0148	0,0149	0,0149	0,0164
$\eta_s/\Delta V$	0,36	0,33	0,35	0,37

Die Größe $\eta_{sp}/\Delta V$ kann bei den kleinen Werten der spezifischen Viskosität, die hier gemessen wurden, der Grundviskosität der Polymerisate proportional gesetzt werden. Bei der Berechnung der spezifischen Viskosität wurde die Durchflußzeit der jeweiligen Ausgangslösung zugrunde gelegt. Der Umsatz der Azoverbindung war so gering, daß sein Einfluß ohne weiteres vernachlässigt werden konnte. Die Grundviskosität der entstandenen Polyindene ist also praktisch von der Anregerkonzentration unabhängig. Das bildet einen weiteren Beleg für das Auftreten von Abbruchs- oder Übertragungsreaktionen der wachsenden Kette mit dem Monomeren und läßt darüber hinaus den Schluß ziehen, daß die Geschwindigkeit des Abbruchs zwischen zwei wachsenden Ketten vernachlässigbar klein gegenüber der Summe der Geschwindigkeiten dieser Reaktionen ist.

Zusammenfassung.

Die Geschwindigkeit der Zersetzung von Azoisobuttersäurenitril in Inden und der dadurch angeregten Indenpolymerisation wird gemessen. Die Polymerisate werden durch Viskositätsmessungen charakterisiert.

Die Versuchsergebnisse lassen sich durch die Radikalkettentheorie der Polymerisation quantitativ deuten, wenn eine Abbruchsreaktion zwischen wachsender Kette und Monomeren (Methylengruppe) unter Bildung verhältnismäßig reaktionsträger Indenradikale angenommen wird.

Auch die Ergebnisse der früher ausgeführten Polymerisationsversuche mit Anregung durch Benzoylperoxyd und p-Chlorbenzoylperoxyd entsprechen dem gleichen Reaktionsmechanismus.