

# Polymerisationskinetische Versuche mit $\alpha$ -Azoisobuttersäurenitril und Benzoylperoxyd an Styrol zur Aufklärung der Geschwindigkeit von Start- und Übertragungsreaktion.

Von

J. W. Breitenbach und A. Schindler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 10. März 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 13. März 1952.)

Bei der Untersuchung des Zusammenhanges zwischen der Geschwindigkeit der Zersetzung von Acylperoxyden in Styrollösung und der dadurch hervorgerufenen Polymerisation hat es sich ergeben, daß keineswegs alle durch den Zerfall des Peroxyds entstandenen Radikale eine Radikalkette starten<sup>1</sup>. Allerdings ist die Peroxydzersetzung keine einfache Reaktion, denn neben dem eigentlichen monomolekularen Zerfall findet noch Zersetzung des Peroxyds durch Reaktion mit den primären Radikalen und den wachsenden Ketten in einem von der Natur des Peroxyds und von seiner Konzentration abhängigem Ausmaß statt. Es ist also nicht leicht, das genaue Verhältnis zwischen der Zahl der primär gebildeten Radikale und der von ihnen gestarteten Ketten experimentell zu bestimmen. Günstiger scheinen in dieser Hinsicht die Verhältnisse beim  $\alpha$ -Azoisobuttersäurenitril (AIBN) zu liegen, das streng nach erster Ordnung zerfällt und, nach den vorhandenen kinetischen Messungen zu schließen, keine sekundären Zersetzungsreaktionen zeigt<sup>2,3</sup>. Es schien uns daher lohnend, an dieser Substanz den Zusammenhang zwischen Zersetzung und Polymerisationsanregung zu studieren.

Die mangelnde Fähigkeit des AIBN, durch Radikale zersetzt zu werden, läßt es auch als aussichtsreich erscheinen, durch quantitativen Vergleich des Verhaltens von Benzoylperoxyd (BP) und AIBN bei der

<sup>1</sup> Vgl. J. W. Breitenbach, *Österr. Chemiker-Ztg.* **52**, 222 (1951).

<sup>2</sup> C. G. Overberger, M. T. O'Shaughnessy und H. Shalit, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 2661 (1949).

<sup>3</sup> K. Ziegler, W. Deparade und W. Meye, *Liebigs Ann. Chem.* **567**, 141 (1950).

Styrolpolymerisation einen genauen Aufschluß über das Ausmaß von Reaktion zwischen der wachsenden Polystyrolkette und BP (Übertragungsreaktion) zu erhalten. Versuche von *Breitenbach* und *Bremer*<sup>4</sup> bei 20° hatten gezeigt, daß eine solche Reaktion stattfindet<sup>5</sup>. *Mayo*, *Gregg* und *Matheson*<sup>6</sup> haben bei 60° die Übertragungskonstante für BP aus der Abhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades von der Konzentration des Peroxyds bestimmt. Dabei kommt es auf eine möglichst genaue Bestimmung der Molgewichte der Polymerisate an. Infolge der bekannten Schwierigkeiten einer exakten osmotischen Molekulargewichtsbestimmung beim Polystyrol ist diese Genauigkeit aber nicht so groß wie es wohl wünschenswert wäre. Polymerisationsversuche mit AIBN und BP bei gleicher Temperatur und solchen Konzentrationen, daß Polymerisate mit gleicher Grundviskosität (die ja experimentell sehr genau bestimmt werden kann) entstehen, müssen auch hier eindeutige Ergebnisse liefern.

#### Substanzen und Experimentelles.

Das verwendete Styrol war ein reines, technisches Produkt, das kurz vor der Verwendung jeweils unter Stickstoff im Vak. destilliert wurde. Das AIBN war zweimal aus Äthanol umkristallisiert worden und konnte nach den Ergebnissen der Stickstoffbestimmung als 100%ig betrachtet werden. BP wurde zur Reinigung aus Chloroformlösung mit Äthanol gefällt und erwies sich bei der Titration als 99,2%ig. Chrysenchinon wurde ebenfalls durch Umkristallisation gereinigt.

Die Zerfallsgeschwindigkeit des AIBN wurde durch Messung des entwickelten Stickstoffvolumens gemessen. In einem mit etwa 2 kg Kohlendioxid gefüllten Kugeldewar wurde CO<sub>2</sub> entwickelt und unter Zwischenschaltung eines empfindlichen Strömungsmanometers durch die Lösung des AIBN geleitet. Der entwickelte Stickstoff wurde in einem Mikroazotometer über 50%iger Kalilauge gemessen. Die Apparatur gab bei weitestgehender Vermeidung von Schlauchverbindungen bei der bei allen Versuchen gleich eingestellten Strömungsgeschwindigkeit von etwa 1,5 Blasen pro Sek. einen Blindwert von 0,003 ccm pro Std., der bei allen Ablesungen als Korrektur angebracht wurde.

Die Zersetzung des AIBN wurde ebenso wie die später beschriebenen Polymerisationsversuche unter Lichtausschluß durchgeführt<sup>3</sup>, die Temperaturkonstanz betrug in beiden Fällen  $\pm 0,05^\circ$ . Um die störende Schaumbildung des infolge der fortschreitenden Polymerisation viskoser werdenden Styrols zu unterbinden, wurden die meisten Zersetzungsversuche bei Gegenwart eines wirksamen Polymerisationsverzögerers (Chrysenchinon) ausgeführt.

<sup>4</sup> *J. W. Breitenbach* und *G. Bremer*, *Mh. Chem.* **80**, 107 (1949).

<sup>5</sup> Für Polymerisationsversuche bei höherer Temperatur (50 bis 80°) wurde ein Polymerisationsmechanismus ohne Übertragungsreaktion mit dem Peroxyd diskutiert (vgl. Anm. 1).

<sup>6</sup> *F. A. Mayo*, *R. A. Gregg* und *M. S. Matheson*, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 1691 (1951).

Seine Gegenwart hat, wie festgestellt wurde, auf die Zerfallsgeschwindigkeit des AIBN selbst keinen Einfluß<sup>7</sup>.

Die Berechnung der Zerfallskonstanten erfolgte bei den 50°-Versuchen, bei denen der Gesamtumsatz an AIBN unter 6% lag, aus der Neigung der in diesem Bereich linear verlaufenden Zeit-Umsatzkurve. Bei den 70°-Versuchen wurde die Konstante nach

$$k = \frac{2,303}{t} \cdot \lg \frac{v_{\infty}}{v_{\infty} - v_t}$$

( $v_{\infty}$  = das vom AIBN bei 100% Umsatz gebildete  $N_2$ -Volumen;  $v_t$  = abgelesenes  $N_2$ -Volumen zur Zeit  $t$ ) ermittelt.

Zur Bestimmung von Polymerisationsumsatz und Polymerisationsgrad des Polystyrols wurden die Lösungen in der üblichen Weise im Hochvakuum eingeschmolzen. Das Polystyrol wurde nach erfolgter Reaktion durch Eingießen des Reaktionsgemisches in die 10fache Menge Methanol gefällt, abgenutscht und bei 70° im Vak. über Kieselgel getrocknet. Die Grundviskositäten wurden in Toluollösung bestimmt.

### Ergebnisse und Diskussion.

Die Zerfallsgeschwindigkeit des AIBN wurde bei 50 und 70° jeweils bei 0,5, 1,0 und 2,0 · 10<sup>-3</sup> Mole AIBN/Mol Styrol gemessen. Sie gehorchte dem Gesetz erster Ordnung.

$$k_{50} = 0,0107 \text{ h}^{-1}, \quad k_{70} = 0,170 \text{ h}^{-1},$$

entsprechend

$$k = 1,29 \cdot 10^{15} \cdot e^{-30.500/R \cdot T} \text{ sec}^{-1},$$

$$\lg k = 15,11 - 6670/T \text{ sec}^{-1}.$$

Die Ergebnisse der Polymerisationsversuche gibt Tabelle 1.

Zwei Umstände sind für die Aufstellung von Beziehungen zwischen der Zahl der primär entstandenen Radikale und der der gebildeten Polymermolekel von ausschlaggebender Bedeutung, nämlich die Frage, ob Übertragungsreaktion zwischen wachsender Kette und Monomeren in merklichem Umfang auftritt, und die Art der Abbruchsreaktion zwischen den wachsenden Ketten<sup>1</sup>. Übertragungsreaktionen mit dem Monomeren spielen beim Styrol sicher keine große Rolle; überdies würden sie bewirken, daß die mittlere kinetische Kettenlänge größer ist als der mittlere Polymerisationsgrad der Polymerisate und würden damit eine scheinbare Erhöhung der Wirksamkeit der Radikale ergeben.

Für die Abbruchsreaktion zwischen zwei wachsenden Ketten kommt Disproportionierung oder Addition in Frage, im ersten Fall entspricht einem Radikal eine Kettenmolekel, im letzteren diese zwei Radikalen.

Wie unsere Versuchsergebnisse zeigen, beträgt die Zahl der gebildeten Ketten im Mittel 72% der Zahl der zerfallenden Mole AIBN. Im Falle

<sup>7</sup> Vgl. auch *F. M. Lewis* und *M. S. Matheson*, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 747 (1949).

eines Kettenabbruchs durch Radikaladdition gibt das zugleich die perzentuelle Wirksamkeit der Radikale im Polymerisationsstart an, bei Abbruch durch Radikaldisproportionierung ist die Wirksamkeit nur halb so groß, also etwa 36%; treten beide Mechanismen nebeneinander auf, dann liegt auch die Wirksamkeit zwischen diesen beiden Zahlen. Da, wie schon oben erwähnt, durch eventuelles Auftreten von Übertragungsreaktion diese Wirksamkeit nur zu noch kleineren Werten verschoben wird, ist es ganz klar, daß sie niemals einen Wert von 100% erreicht.

Tabelle 1. Zersetzung von AIBN und Polymerisationsanregung.

Polym.-Temp. °C	50	50	50	50	70	70	70
Mole AIBN/Mol							
Styrol $\cdot 10^3$ .....	0,531	0,816	1,021	2,124	0,531	1,103	2,124
Polymerisationsdauer							
Std. ....	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5
Umgesetzte Mole AIBN/ Mol Styrol $\cdot 10^5 n_A$ ..	0,563	0,865	1,08	2,25	4,33	8,99	17,3
Umgesetzter Bruchteil Styrol $\cdot 10^2$ .....	0,96	1,05	1,17	1,82	2,94	4,12	5,68
Grundviskosität l/g $[\eta]$ .	0,124	0,111	0,106	0,0774	0,0665	0,0501	0,0381
Mittlerer Polymerisa- tionsgrad $\bar{P}^8$ .....	2010	1750	1660	1120	925	650	460
Gebildete Mole Polysty- rol/Mol Styrol $\cdot 10^5 n_{PS}$	0,477	0,599	0,705	1,62	3,18	6,34	12,35
$n_{PS}/n_A$ .....	0,85	0,69	0,65	0,72	0,73	0,71	0,72

Dieses Ergebnis hat insofern eine größere Bedeutung, als in letzter Zeit die kinetische Auswertung von Polymerisationsversuchen unter der Voraussetzung vorgenommen wurde, daß die doppelte Zerfallsgeschwindigkeit des AIBN gleich der Startgeschwindigkeit der Polymerisation ist<sup>9</sup>.

*Matheson* und Mitarbeiter verwenden die in Xylollösung bestimmten Zerfallskonstanten des AIBN ( $k_{30} = 8,9 \cdot 10^{-8} \text{ sec}^{-1}$  und  $k_{60} = 1,01 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ ), während nach unseren Messungen für Styrol  $k_{30} = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ sec}^{-1}$  und  $k_{60} = 1,20 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$  gilt. Nimmt man reinen Additionsabbruch, also 72%ige Wirksamkeit der Radikale an, so würde zufällig etwa wirklich die von *Matheson* der zu niedrigen Zerfallsgeschwindigkeit gleichgesetzte Startgeschwindigkeit zutreffen. Es sei aber angemerkt, daß gegenwärtig noch keineswegs schlüssige Beweise für einen solchen einheitlichen Additionsabbruch vorliegen und daß aus diesem

<sup>8</sup> Berechnet nach  $\lg \bar{P} = 4,44 + 1,247 \lg [\eta]$ .

<sup>9</sup> *M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua* und *E. J. Hart*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1700 (1951).

Grund eine wirklich verlässliche Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen nicht möglich ist.

Der Vergleich zwischen der Wirkung der BP und der des AIBN kann mit Hilfe der in Tabelle 2 angegebenen Zahlen durchgeführt werden.

Der Auswertung der Angaben liegt, wie schon bei *Breitenbach* und *Bremer*, nur die Annahme zugrunde, daß die bei gleicher Temperatur mit den beiden Anregern bei reaktionskinetisch praktisch konstanten Bedingungen erhaltenen Polymerisate bei gleicher Grundviskosität

gleiche mittlere Polymerisationsgrade besitzen. Bei 50° wurden Polymerisate erhalten, die eine mit zwei AIBN-Polymerisaten identische Grundviskosität haben. Bei 70° kann aus den Angaben von Tabelle 1 auf identische Grundviskosität interpoliert werden, und zwar ergibt sich für  $[\eta] = 0,055$  l/g:

$$c_{\text{AIBN}} = 0,9 \cdot 10^{-3} \text{ und } v_2 = 0,075 \text{ h}^{-1}.$$

Für 80° ergibt die Extrapolation der bei 50 und 70° bei einer AIBN-Konzentration von  $2,124 \cdot 10^{-3}$  gemessenen Werte:

$$v_2 = 0,261 \text{ h}^{-1} \text{ und } [\eta] = 0,027 \text{ l/g.}$$

$\eta$  stimmt mit dem mit BP erhaltenen  $[\eta]$ -Wert überein. Man sieht, daß in allen Fällen, bei gleichem mittleren Polymerisationsgrad der Polymerisate die Polymerisationsgeschwindigkeit bei Anregung mit AIBN größer ist als mit BP. *Das beweist, daß tatsächlich das BP eine Übertragungsreaktion mit der wachsenden Kette eingeht.*

Aus den Zahlen der Tabellen 1 und 2 lassen sich natürlich auch quantitative Angaben über das Ausmaß dieser Übertragungsreaktion gewinnen. Allerdings müssen dazu die Zahlenwerte für die mittleren Polymerisationsgrade verwendet werden. Ohne Auftreten einer Übertragungsreaktion (AIBN) gilt für den mittleren Polymerisationsgrad

$$\bar{P} = a \cdot k_2^2 \cdot c_M^2 / k_3 \cdot v_2,$$

bei Übertragungsreaktion mit dem Anreger (BP)

$$\bar{P} = \frac{k_2 \cdot c_M}{(1/a) \cdot (k_3 \cdot v_2 / k_2 \cdot c_M) + k_4 \cdot c_P},$$

worin die einzelnen Größen folgende Bedeutung haben:

Tabelle 2. Polymerisation mit Anregung durch BP.

Polym.-Temp. °C	Mole BP Mol Styrol $\cdot 10^3$	Anfangsgeschwindigkeit $\text{h}^{-1}$	Grundviskosität $[\eta]$ l/g
50	1,28	0,0072	0,125
50	2,0	0,0083	0,098
70	2,04	0,055	0,055
80	4,5	0,21	0,027

- $c_M$  Konzentration des Monomeren;  
 $c_P$  Konzentration des BP;  
 $k_2$  Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion;  
 $k_3$  Geschwindigkeitskonstante der Abbruchsreaktion;  
 $k_4$  Geschwindigkeitskonstante der Übertragungsreaktion mit Peroxyd;  
 $v_2$  Geschwindigkeit der Wachstumsreaktion;  
 $a$  ein Faktor, der von der chemischen Natur der Abbruchsreaktion abhängig ist. Für Disproportionierungsabbruch ist  $a = 1$ , für Additionsabbruch  $a = 2$ . Treten beide Abbruchsmechanismen nebeneinander auf, so nimmt er entsprechend ihrem Geschwindigkeitsverhältnis Werte zwischen eins und zwei an.

Nach Gleichsetzen der beiden Ausdrücke für  $\bar{P}$  erhält man schließlich:

$$\frac{k_4}{k_2} = C = \frac{v_2' - v_2''}{P' \cdot v_2' \cdot (c_P/c_M)}$$

Die einfach gestrichenen Größen beziehen sich auf Anregung mit AIBN, die doppelt gestrichenen auf eine solche mit BP. Es ergeben sich die folgenden Zahlenwerte für  $C$ :

50°	0,13 und 0,097
70°	0,18
80°	0,13

Man sieht, daß die Temperaturabhängigkeit der Übertragungskonstante jedenfalls sehr klein ist; allerdings ist die experimentelle Genauigkeit noch zu gering, um darüber quantitative Angaben machen zu können.

Wie schon erwähnt, berechnen *Mayo* und Mitarbeiter<sup>6</sup> die Übertragungskonstante für das BP aus der Abhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades von der Konzentration des Peroxyds. Sie finden für 60°:  $C = 0,053$ . Durch Interpolation aus unseren Messungen bei 50 und 70° ergibt sich bei 60° für

$$\begin{array}{lll}
 c_{\text{AIBN}} = 0,53 \cdot 10^{-3} & v_2 = 0,0242 \text{ h}^{-1} & [\eta] = 0,090 \text{ l/g} \\
 c_{\text{AIBN}} = 2,12 \cdot 10^{-3} & v_2 = 0,0468 \text{ h}^{-1} & [\eta] = 0,0537 \text{ l/g}
 \end{array}$$

Man kann aus den Messungen von *Mayo* und Mitarbeitern für die gleichen Grundviskositätswerte die folgenden Peroxydkonzentrationen und Polymerisationsgeschwindigkeiten interpolieren, für

$$\begin{array}{lll}
 [\eta] = 0,090 \text{ l/g} & c_P = 1,78 \cdot 10^{-3} & v_2 = 0,0205 \text{ h}^{-1} \\
 [\eta] = 0,0537 \text{ l/g} & c_P = 5,93 \cdot 10^{-3} & v_2 = 0,0375 \text{ h}^{-1}
 \end{array}$$

Es berechnet sich daraus im Mittel ein Wert für  $C$ , der praktisch völlig mit dem von *Mayo* angegebenen übereinstimmt und daher merklich tiefer liegt als die von uns bei den anderen Temperaturen gefundenen Werte.

Nach der gleichen Methode lassen sich auch Angaben über die Übertragungskonstanten einiger von uns schon früher untersuchter Peroxyde machen<sup>10,11</sup>. Man erhält für:

	50°	70°
p-Toluyloxyd . . . . .	0,17	0,19
o-Brombenzoyloxyd . .	1,0	
$\alpha$ -Thenoyloxyd . . . . .	0,23	0,38

p-Toluyloxyd hat ebenso wie BP, im Gegensatz zu den früher aus der Konzentrationsabhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades gezogenen Schlüssen, doch eine meßbare Übertragungswirkung. Die Übertragungskonstante des o-Brombenzoyloxyds stimmt etwa mit dem früher gefundenen Wert überein, die des  $\alpha$ -Thenoyloxyds liegt etwas höher. Zur Festlegung völlig exakter Werte sind aber auch hier noch weitere Messungen notwendig.

Wie schon erwähnt, haben *Breitenbach* und *Bremer*<sup>4</sup> Versuche über eine eventuelle Übertragungs- oder Abbruchwirkung durch Vergleich zwischen peroxydangeregter und photochemischer Polymerisation angestellt. Wertet man ihre Versuche in der oben angegebenen Weise aus, wobei die photochemische Polymerisation als übertragungsfrei angesehen wird, so erhält man bei 22° für

Benzoyloxyd . . . . .	$C \sim 0,1$
o-Chlorbenzoyloxyd . . .	$C \sim 2$

Diese Werte fügen sich befriedigend dem hier gewonnenen Bild ein.

#### Zusammenfassung.

Die Geschwindigkeit des Zerfalls des  $\alpha$ -Azoisobuttersäurenitrils (AIBN) wird in Styrollösung bei 50 und 70° gemessen, ebenso die Geschwindigkeit der dadurch angeregten Polymerisation und die Grundviskosität der Polymerisate.

Höchstens 72% der durch den Zerfall der Azoverbindung entstandenen Radikale werden zum Start der Polymerisation ausgenützt.

Aus dem Vergleich zwischen der durch AIBN und der durch Peroxyde angeregten Polymerisation werden die Übertragungskonstanten für Benzoyloxyd sowie einige andere Acyloxyde berechnet.

<sup>10</sup> *E. Kindl*, Dissertation Wien (1951).

<sup>11</sup> *J. W. Breitenbach* und *H. Karlinger*, *Mh. Chem.* **82**, 304 (1951).