

Die Polymerisation des N-Vinylpyrrolidons.

(Kurze Mitteilung.)

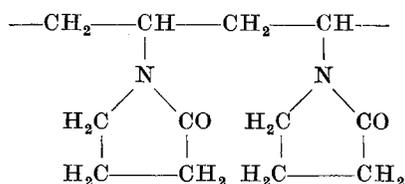
Von

J. W. Breitenbach und A. Schmidt.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 30. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1952.)

Poly-N-Vinylpyrrolidone beanspruchen ein besonderes Interesse, da sie in gewissem Sinne einen Übergang von den hochmolekularen Polymerisaten zu den Polypeptiden bilden. Die makromolekulare Kette ist zwar eine reine C—C-Kette, doch befindet sich an jeder Ketteneinheit ein Lactamring



der ja die Gruppierung N---CO enthält.

Wir haben die Kinetik der Bildung dieser Stoffe untersucht und teilen kurz unsere wichtigsten Ergebnisse mit.

1. Reines flüssiges N-Vinylpyrrolidon (NVP) zeigt nur eine geringe Neigung zur Polymerisation; immerhin ist sie bei höheren Temperaturen gut meßbar. Die Anfangsgeschwindigkeit und der mittlere Polymerisationsgrad¹ der Polymerisate betragen bei

140° C	0,026%/h	\bar{P} 440
160° C	0,18%/h	\bar{P} 300
180° C	0,60%/h	\bar{P} 250

2. Bei niedrigeren Temperaturen wird Polymerisation durch Verbindungen, die in Radikale zerfallen, wie Peroxyde und aliphatische Azoverbindungen, hervorgerufen. Bei Anregung mit α -Azoisobuttersäurenitril (AIBN) ist die Polymerisationsgeschwindigkeit der Wurzel aus der Konzentration des AIBN proportional. Die Temperaturabhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit zwischen 20 und 50° C gehorcht nur näherungsweise der Arrhenius-Gleichung. Bei $0,5 \cdot 10^{-3}$ Molen AIBN

¹ Die mittleren Polymerisationsgrade wurden aus Viskositätsmessungen in Methanol berechnet nach

$$\log \bar{P} = 4,62 + 1,47 \log [\eta], \quad [\eta] \text{ in l/g.}$$

Vgl. H. P. Frank und B. Levy, J. Polymer. Sci. im Druck.

auf ein Mol NVP ist die Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation bei

50° C	5,7%/h
45° C	2,8%/h
40° C	1,0%/h
35° C	0,4%/h
30° C	0,23%/h
25° C	0,08%/h
20° C	0,018%/h

Das entspricht etwa der Gleichung $\log (\%/h) = 24,5 - 7670/T$.

Die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalles von AIBN in NVP-Lösung ist bei 50°

$$k_0 = 0,0106 \text{ h}^{-1}.$$

3. Der mittlere Polymerisationsgrad (1) der Polymerisate ist nur sehr wenig von der Konzentration des AIBN abhängig. Er steigt z. B. bei Polymerisation bei 20° C nur von etwa 2500 ($1 \cdot 10^{-3}$ Mole AIBN/Mol NVP) auf etwa 2600 ($0,25 \cdot 10^{-3}$ Mole AIBN/Mol NVP). Der mittlere Polymerisationsgrad ist nicht mit der kinetischen Kettenlänge identisch, sondern hauptsächlich bestimmt durch das Gegeneinanderspiel von Wachstums- und Übertragungsreaktion zwischen wachsender Kette und Monomerem. In der gleichen Richtung deutet auch die Tatsache, daß bei 50° und $1 \cdot 10^{-3}$ Molen AIBN auf 1 Mol zersetzte Azoverbindung 5 Mole Polymeres gebildet werden (dagegen z. B. bei der Styrolpolymerisation durch AIBN nur 0,72 Mol Polymeres auf 1 Mol AIBN).

4. Auch die Temperaturabhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades ist gering. Mit $0,25 \cdot 10^{-3}$ Molen AIBN/Mol NVP steigt er von etwa 2300 bei 50° nur auf 2600 bei 20°. Das bedeutet, daß die Aktivierungsenergie der Übertragungsreaktion nur wenig größer als die der Wachstumsreaktion ist (im Gegensatz etwa zu den Verhältnissen beim Vinylchlorid).

5. In Berührung mit Phosphorpentoxyd wird NVP bei Raumtemperatur in langsamer Reaktion dimerisiert. Es handelt sich dabei offenbar um eine echte heterogene Katalyse, da sehr große Mengen NVP ohne merklichen Verbrauch des Phosphorpentoxyds umgesetzt werden können.

Eine ausführliche Veröffentlichung wird später erfolgen.

Wir danken der Badischen Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen, für die Überlassung des N-Vinylpyrrolidons.