

Über Polymerisation durch Wasserstoffsperoxyd. II¹.

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 1. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1952.)

Eine kürzlich erschienene interessante Arbeit von *A. Katchalsky* und *G. Blauer*² behandelt den nicht allzu häufigen Fall der Polymerisierbarkeit in homogenem, wäßrigem, zusatzfreiem System mit Wasserstoffsperoxyd als polymerisierendes Agens³. Den Mechanismus des ersten Schrittes dieser Polymerisation sehen die Autoren in Entsendung von dem H_2O_2 entstammenden OH-Radikalen, die dann weiterhin in prinzipiell bekannter Weise die Polymerisation von Methacrylsäure herbeiführen. So richtig sich diese Annahme in vorliegendem Falle erwiesen hat⁴, so scheint es mir dennoch nicht überflüssig, die Voraussetzungen zu diskutieren, die ihr zugrunde liegen. Da Superoxyde in Gegenwart von Wasser wohl über hydrolytisch gebildetes H_2O_2 reagieren, so dürfte der im folgenden entwickelte Mechanismus auch für deren Wirkungsweise Gültigkeit haben.

Die Einschränkung, der die genannte Annahme unterworfen ist, ist

¹ Als (I) gelte meine Publikation „Zur Kinetik der Polymerisation durch Wasserstoffsperoxyd“, *Mh. Chem.* **80**, 186 (1949).

² „Kinetics of methacrylic acid polymerization in aqueous solution“, *Trans. Faraday Soc.* **47**, 1360 (1951).

³ Die Autoren bezeichnen, einer vielgebrauchten Redewendung folgend, die polymerisierende Molgattung — H_2O_2 — als „Katalysator“, doch scheint mir diese Ausdrucksweise keine glückliche. Der Polymerisator ist Komponente einer dem gesamten Polymerisationsvorgang dauernd vorausgehenden — polymerisierenden — Reaktion, deren Besonderheit allein die ist, daß zwischen ihr und der die Polymerisation umfassenden Folgereaktion das Verhältnis der Ausmaße der stöchiometrischen Umsetzungen ein ganz außerordentlich geringfügiges ist. Das bruttogemäße Bild der „Beschleunigung“ oder „Ingangsetzung“ der Polymerisation sollte meines Erachtens nicht verleiten, im Polymerisator einen „Katalysator“ oder „Initiator“ zu erblicken.

⁴ Mit der Auffassung, daß die OH-Radikale einer begleitenden Oxydationsreaktion zwischen H_2O_2 und Methacrylsäure entstammen, wäre die gefundene Kinetik nicht verträglich; siehe auch Anm. 7.

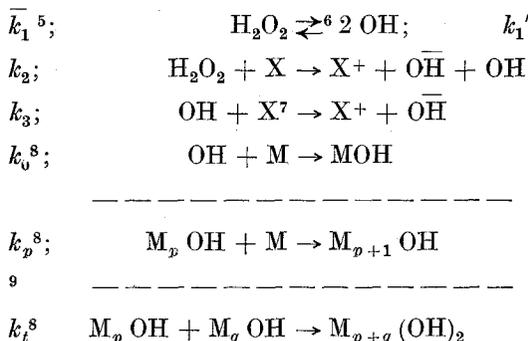
wesentlich die, daß OH-Radikale nicht einfach von H_2O_2 entsendet werden können, ohne ihrerseits unter Rückbildung von H_2O_2 zu reagieren, daß mit anderen Worten in dem H_2O_2 -OH-System, im Gegensatz zu einem $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{X} \rightarrow \text{OH}$ -System, ein Gleichgewichtssystem



vorliegt. Sind diese beiden OH-Quellen gemeinsam wirksam, H_2O_2 einerseits als Komponente obiger Dissoziationsreaktion, andererseits in Partnerschaft mit einem Reduktans X als Komponente einer Reaktion, deren OH-Lieferung mit der Geschwindigkeit

$$\varphi = k_2 (\text{H}_2\text{O}_2) (\text{X})$$

erfolgt, so führt diese Doppelfunktion zu folgendem *Polymerisationsmechanismus*; M sei das zu polymerisierende Monomer:



Unter der Voraussetzung der in (I)¹⁰ dargelegten Annahmen für die Geschwindigkeitskoeffizienten k_p und k_t , die zu dem Ansatz

$$2 \sum (k_t)_{p,q} (\text{M}_p \text{OH}) (\text{M}_q \text{OH}) =$$

⁵ Die k 's sind die bezüglichen Geschwindigkeitskoeffizienten, ausgedrückt als Zahl der angeschriebenen „Reaktionslinien“ pro Zeiteinheit.

⁶ Die gegenüber oben abgeänderten Pfeilzeichen versinnbildlichen die Abweichung von der thermodynamischen Gleichgewichtslage während der Reaktionszeit.

⁷ X mag unter Umständen auch mit M identisch sein; auch Parallel-
lauf der Oxydation von X und M könnte in Betracht gezogen werden.

⁸ Die in (I) gewählte Bezeichnungsweise wird hier der nun gebräuch-
licheren angepaßt: κ_0 ist ersetzt durch k_0 , κ_p durch k_p (propagation), $\mu_{p,q}$
durch k_t (termination).

⁹ Der in (I) diskutierte, gleichfalls Kette endende Parallelweg („ λ -Weg“)
 $\text{M}_p \text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{M}_p (\text{OH})_2$ wird hier nicht mit aufgenommen; er führt,
wie in (I) auseinandergesetzt, zu einer Polymerisationsgeschwindigkeit, die —
unter gewissen Vereinfachungen — von Art und Ergiebigkeit der OH-Quelle
in weitem Umfange unabhängig ist.

¹⁰ L. c. S. 194/195.

$$k_t \{ \Sigma (M_p \text{ OH})^2 + 2 \Sigma (M_p \text{ OH}) (M_q \text{ OH}) \} = k_t [\Sigma (M_p \text{ OH})]^2$$

führen, ergibt sich nach allseits erreichter Stationarität auf Grund des entwickelten Mechanismus die nachstehende *Polymerisationskinetik*.

Stationarität der OH-Konzentration ($(\text{OH})_{\text{st}} = \eta$) erfordert

$$(\text{H}_2\text{O}_2) \{ k_1^{11} + k_2 (\text{X}) \} = k_1' \eta^2 + \eta \{ k_0 (\text{M}) + k_3 (\text{X}) \},$$

ferner gilt, gemäß obigem Zusammenhange,

$$\Sigma (M_p \text{ OH}) = \sqrt{\frac{k_0}{k_t}} (\text{M}) \eta,$$

so daß für die zeitliche Abnahme der Konzentration (M) des Monomers folgt:

$$\begin{aligned} -\frac{d(\text{M})}{dt} &= k_p (\text{M}) \Sigma (M_p \text{ OH}) = k_p \sqrt{\frac{k_0}{k_t}} (\text{M})^{3/2} \eta^{1/2} \\ \eta &= \frac{k_0 (\text{M}) + k_3 (\text{X})}{2 k_1'} \{ \sqrt{R + 1} - 1 \} \\ R &= \frac{4 k_1' (\text{H}_2\text{O}_2) \{ k_1 + k_2 (\text{X}) \}}{\{ k_0 (\text{M}) + k_3 (\text{X}) \}^2}. \end{aligned}$$

Die sonach sehr komplizierte Beziehung

$$-\frac{d(\text{M})}{dt} = k_p \sqrt{\frac{k_0}{2 k_t k_1'}} (\text{M})^{3/2} \sqrt{\{ k_0 (\text{M}) + k_3 (\text{X}) \} \{ \sqrt{R + 1} - 1 \}}$$

vereinfacht sich in *Extremlagen*, nämlich sofern

$$R \gg 1 \quad \text{oder} \quad R \ll 1.$$

Im ersteren Falle wird

$$-\frac{d(\text{M})}{dt} \doteq k_p \sqrt{\frac{k_0}{k_t k_1'^{1/2}}} (\text{M})^{3/2} \sqrt{(\text{H}_2\text{O}_2) \{ k_1 + k_2 (\text{X}) \}},$$

im letzteren Falle

$$-\frac{d(\text{M})}{dt} = k_p \sqrt{\frac{k_0}{k_t}} (\text{M})^{3/2} \sqrt{\frac{(\text{H}_2\text{O}_2) \{ k_1 + k_2 (\text{X}) \}}{k_0 (\text{M}) + k_3 (\text{X})}},$$

bzw. sofern der $k_3 (\text{X})$ -Term vernachlässigbar ist¹³,

$$\doteq \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} (\text{M}) \sqrt{(\text{H}_2\text{O}_2) \{ k_1 + k_2 (\text{X}) \}}.$$

Gemäß der Struktur von R wird es diese *letztere* Extremlage sein,

¹¹ $k_1 = 2 \bar{k}_1$.

¹² Unter Vernachlässigung des in seinem relativen Ausmaße verschwindenden Term $k_0 (\text{M}) (\text{OH})$.

¹³ Also lediglich auf die k_2 -Reaktion, nicht aber auf die Bruttoreaktion $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{X} \rightarrow 2 \text{X}^+ + 2 \text{OH}^-$ Rücksicht zu nehmen ist.

die vielfach angetroffen werden dürfte, und diese ist es auch, zu der die Untersuchung von *Katchalsky* und *Blauer* geführt hat: in Abwesenheit eines X ($k_2 = 0$) und bei praktischer Konstanz von (H_2O_2) ($= (\text{H}_2\text{O}_2)_0$) ergab sich

$$-\frac{d(M)}{dt} = \text{prop. } (M) \sqrt{(\text{H}_2\text{O}_2)_0}^{14}$$

Wiewohl die wichtige Arbeit von *Katchalsky* und *Blauer* das hier diskutierte Nebeneinander beider OH-Quellen im Falle der Anwesenheit eines H_2O_2 -Reduktans X prinzipiell erwarten läßt, konnte ich in der Literatur keinen Fall finden, in welchem sich dieses Doppel der H_2O_2 -Funktionen quantitativ nachweisen ließ¹⁵. Im allgemeinen ist eben offenbar $k_2(X) \gg \bar{k}_1$, und der kleine Betrag von \bar{k}_1 ¹⁶ im Falle der Polymerisation der Methacrylsäure durch H_2O_2 scheint dies in der Tat nahezulegen¹⁷. Immerhin ist zu beachten, daß bei fortschreitender Polymerisation der zweite Term des unter dem Wurzelzeichen stehenden Klammerausdrucks abnimmt, während der erste konstant bleibt, so daß die Chancen für die Merklichkeit der reinen H_2O_2 -Polymerisation mit Reaktionsfortschritt zunehmen.

Zusammenfassung.

Mechanismus und Kinetik der Polymerisation durch Wasserstoffsuperoxyd auf dem Parallelwege seiner Dissoziation zu OH-Radikalen wird entwickelt.

¹⁴ Von Details, wie der elektrolytischen Dissoziation des Mono- und Polymers oder der reinen thermischen Polymerisation der Methacrylsäure sei bei diesen bloß die allgemeinen Reaktionslinien kennzeichnenden Bemerkungen abgesehen.

¹⁵ Der diesbezügliche Zusammenhang wäre unter den Versuchsverhältnissen, wie solche in den in Anm. 17 genannten Untersuchungen gewählt wurden ($a = (\text{H}_2\text{O}_2)_{t=0} = (X)_{t=0}$):

$$\ln \frac{(M_0)}{(M)} = \frac{k_p}{\sqrt{k_t k_2}} \left\{ 2 \sqrt{\frac{k_1 + k_2 a}{k_2 a}} \left(\sqrt{\frac{k_1 + k_2 a (1 + k_1 t)}{k_1 + k_2 a}} - 1 \right) - \ln \frac{\left\{ \sqrt{k_1 + k_2 a (1 + k_1 t)} + \sqrt{k_2 a} \right\} \left\{ \sqrt{k_1 + k_2 a} - \sqrt{k_2 a} \right\}}{\left\{ \sqrt{k_1 + k_2 a (1 + k_1 t)} - \sqrt{k_2 a} \right\} \left\{ \sqrt{k_1 + k_2 a} + \sqrt{k_2 a} \right\}} \right\}$$

¹⁶ Von den Autoren mit K bezeichnet; in der Größenordnung 10^{-4} (Sec.⁻¹; 75° C).

¹⁷ So vermag denn auch in den wohlbekannten Untersuchungen von *J. H. Baxendale*, *M. G. Evans* und *L. K. Kilham* und von *J. H. Baxendale*, *S. Bywater* und *M. G. Evans* [Trans. Faraday Soc. **42**, 668, 675 (1946)] über die Polymerisation der der Methacrylsäure chemisch nahestehenden Verbindung Methylmethacrylat der Einfluß des \bar{k}_1 -Terms nicht hervorzutreten.