

Polymerisationsanregung durch ^{14}C -markiertes Benzol

(Kurze Mitteilung)

Von

J. W. Breitenbach und **G. Falthansl**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 24. September 1962)

Im Rahmen unserer Versuche über die Polymerisation von Vinylacetat in ^{14}C -markiertem Benzol¹ war es interessant zu sehen, in welchem Ausmaß durch den Zerfall des Kohlenstoff-14 selbst eine Polymerisation angeregt wird. Um allgemeiner gültige Ergebnisse zu erhalten, wurde außer Vinylacetat noch Acrylnitril, ein in bezug auf sein Polymerisationsverhalten recht verschiedenartiges Monomeres, verwendet. Das markierte Benzol hatte eine Aktivität von $1,15 \times 10^4$ Zerfällen pro Minute pro Milligramm. Tab. 1 enthält die Versuchsergebnisse.

Tabelle 1. Polymerisation von Vinylacetat und Acrylnitril durch ^{14}C -markiertes Benzol. Polymerisationsdauer 522 Tage bei Raumtemperatur im Dunkeln.

Monomeres	Menge in g		Mol- verhältnis Benzol/ Monomeres	Polymeri- sations- umsatz %	Viskositätszahl des Polymeren $[\eta]$ ml/g
	Benzol	Monomeres			
Vinylacetat	2,194 *	2,303	1,05	5,8	182 (in Butanon)
	2,639 **	2,801	1,04	0	—
Acrylnitril	2,034 *	1,872	0,74	6,9	1300 (in Dimethylformamid)
	2,651 **	2,438	0,74	1,3	1260

* ^{14}C -markiert.

** Nicht markiert.

Im Falle des Vinylacetats lieferte der Blindversuch keine wägbaren Mengen Polymeres; aber auch bei Acrylnitril ist die Geschwindigkeits-erhöhung im markierten Benzol so groß, daß kein Zweifel an der Poly-

¹ J. W. Breitenbach, G. Billek, G. Falthansl und E. Weber, Mh. Chem. **92**, 1100 (1961).

merisationsanregung durch die Strahlung des Kohlenstoff-14 bestehen kann. Die an den Polymeren gemessenen Viskositätszahlen lassen erkennen, daß es sich um eine radikalische Polymerisation handelt. Ein quantitativer Vergleich des β -Zerfalls von ^{14}C und der angeregten Polymerisation wird in Tab. 2 durchgeführt.

Tabelle 2. Polymerisationsausbeute bei der ^{14}C -angeregten Polymerisation

Monomeres	Gesamtzahl der Zerfälle	Gesamte Zerfallsenergie eV	Umgesetzte Mole Monomeres	Gebildete Mole Polymeres	Anzahl der Polymermolekel pro Zerfall
Vinylacetat	$1,90 \cdot 10^{10}$	$2,8 \cdot 10^{15}$	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$\sim 4 \cdot 10^{-7}$	$\sim 10^7$
Acrylnitril	$1,76 \cdot 10^{10}$	$2,6 \cdot 10^{15}$	$2,40 \cdot 10^{-3}$	$\sim 1 \cdot 10^{-7}$	$\sim 3 \cdot 10^6$

Die hohen Polymerausbeuten sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß bei den hier auftretenden extrem niedrigen Polymerisationsgeschwindigkeiten die Kettenlänge der entstehenden Polymeren völlig durch eine Übertragungsreaktion mit dem Monomeren bestimmt ist und die kinetische Kettenlänge der Polymerisation um Größenordnungen höher liegt als der mittlere Polymerisationsgrad. Bei Vinylacetat z. B. sind genügend kinetische Daten vorhanden, so daß man die kinetische Kettenlänge in dem untersuchten System auf etwa 10^8 schätzen kann. Damit kommt man zu einem plausiblen oberen Grenzwert von einigen hundert eV als für die Bildung eines startenden Radikals vorhandener Energie. Die hier beobachtete, ^{14}C -angeregte Polymerisation ist, wie diese Überlegungen zeigen, eine Kettenreaktion mit ungewöhnlich hoher kinetischer Kettenlänge.