

Zur Kenntnis der Polymerisationsfähigkeit von 1-Diäthylaminobutadien-(1,3)

Von

J. W. Breitenbach und **H. G. Burger**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 10. November 1965)

Einige Ergebnisse bezüglich der radikalischen und kationischen Polymerisation von 1-Diäthylaminobutadien-(1,3) werden mitgeteilt. In allen Fällen wird die Bildung niedermolekularer, gefärbter Polymerer beobachtet.

Some results of free radical and cationic polymerization of 1-diethylaminobutadiene-(1,3) are presented. Low molecular weight colored polymers are formed in all cases.

Im Rahmen von Polymerisationsversuchen an basischen Monomeren wurde das Verhalten von 1-Diäthylaminobutadien untersucht. Wenn auch eine Darstellung hochmolekularer linearer Polymerer aus 1-Diäthylaminobutadien-(1,3) (*DÄAB*) bis jetzt noch nicht gelungen ist, so lassen die ausgeführten Versuche doch einige charakteristische Züge des Polymerisationsverhaltens dieser Substanz erkennen; die wichtigsten Ergebnisse werden hier kurz mitgeteilt.

DÄAB (Sdp.₁₂ = 62° C) wurde uns von der CIBA AG, Basel, zur Verfügung gestellt und entsprach in seinen Eigenschaften den Literaturangaben¹. Beim Aufbewahren, auch unter Luftabschluß, tritt sehr rasch Gelb- bzw. Braunfärbung der Substanz ein. Bei den Polymerisationsversuchen wurde sie in farblosem Zustand verwendet, wie sie durch zweimalige Destillation unter vermindertem Druck unmittelbar vor dem Versuch erhalten wurde.

Thermische Polymerisation

Die Ergebnisse einiger thermischer Polymerisationsversuche zeigt Tab. 1.

¹ C. Mannich, K. Handke und K. Roth, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2112 (1936); S. Hünig und H. Kahaneck, Chem. Ber. **90**, 238 (1957).

Tabelle 1. Thermische Polymerisation

Temp., °C	Polymerisations- Dauer Stdn.	Umsatz, %	Viskositätszahl des Polymeren ml/g
60	100	8,7	3,8
90	100	15,6	3,8
120	150	57,7	3,9
150	160	~ 84	3,9

Die Polymerisation wurde unter sorgfältigem Sauerstoffausschluß (Entgasung und Einschmelzen im Hochvak.) durchgeführt; trotzdem trat eine starke Verfärbung der Proben ein und die durch Abdampfen des Monomeren bei 70° C unter vermindertem Druck isolierten Polymeren waren dunkelrote Substanzen. Die angegebenen Viskositätszahlen lassen die Bildung sehr niedermolekularer Produkte erkennen; in Übereinstimmung damit lieferte eine kryoskopische Bestimmung an dem bei 90° C erhaltenen Polymeren ein Molekulargewicht von $\bar{M} = 441$, entsprechend einem mittleren Polymerisationsgrad $\bar{P} \doteq 4,3$.

Radikalische Polymerisation

Durch Zusatz eines radikalischen Starters kann die Polymerisationsgeschwindigkeit erhöht werden. Es wurde Azoisobutyronitril (*AIBN*) als Starter verwendet; seine Löslichkeit in *DÄAB* ist recht gering, so daß die Polymerisation in einem bei der Polymerisationstemp. mit Starter gesättigten System erfolgte. Tab. 2 zeigte zwei typische Ergebnisse.

Tabelle 2. Polymerisation mit *AIBN*

Temp., °C	Polymerisations- Dauer Stdn.	Umsatz, %	Viskositätszahl des Polymeren ml/g
20	550	7,8	5,2
50	150	12,7	4,0

Die Proben färbten sich während der Polymerisation blutrot. Die Polymeren wurden zum Teil durch Abdampfen des Monomeren, bei Anwesenheit größerer Startermengen aber durch Auflösen der Reaktionsmischung in 2*n*-HCl, Abfiltrieren des Starters und Ausfällung des Polymeren mit 0,25*n*-NH₃ isoliert. Sie glichen in ihrem Aussehen weitgehend den bei der thermischen Polymerisation erhaltenen Produkten.

Kationische Polymerisation

Verhältnismäßig hohe Polymerisationsgeschwindigkeiten wurden mit Aluminiumchlorid, einem kationischen Starter, erreicht. Aluminiumchlorid ist in *DÄAB* ebenfalls ziemlich wenig löslich, es ist daher während

der Polymerisation als Bodenkörper anwesend. In Tab. 3 sind einige Ergebnisse angeführt.

Tabelle 3. Polymerisation mit AlCl_3

Temp., °C	Polymerisations- Dauer Stdn.	Umsatz, %	Viskositätszahl des Polymeren ml/g
20	400	72	7,8
100	0,5	53	6,3
170	0,17	58	5,4

Die Menge des zugesetzten Aluminiumchlorids betrug in allen Fällen etwa 0,5% des Monomeren. Man erhält rot- bis braungefärbte Produkte mit etwas höherem *Staudinger*-Index als bei radikalischem Start. Bemerkenswert ist, daß durch gleichzeitige Einwirkung von Aluminiumchlorid und einem radikalischen Starter bei 20° C die Polymerisationsgeschwindigkeit noch stärker erhöht wird, während bei höherer Temperatur kein so deutlicher synergistischer Effekt auftritt. Einige dieser Versuchsergebnisse sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tabelle 4. Polymerisation bei gleichzeitiger Einwirkung von AlCl_3 und *AIBN*

Temp., °C	Polymerisations- Dauer Stdn.	Umsatz, %	Viskositätszahl des Polymeren ml/g
20	120	84	5,4*
60	120	68	6,6*
100	3	60	6,0**

Bei 20° C war die Probe schon nach 40 Stdn. fest, dunkelgelb, während mit Aluminiumchlorid allein nach 50 Stdn. erst eine mäßige Viskositätszunahme auftrat. Die festen Polymeren wurden in 1*n*-HCl gelöst und aus der Lösung durch Eintragen in 1*n*-NH₃ gefällt.

Schließlich sei noch erwähnt, daß auch mit Eisessig und besonders mit einer Borfluorid-Eisessiglösung eine Polymerisation von *DÄAB* in homogener Phase erreicht werden kann. Mit höheren Katalysatorkonzentrationen und bei längerer Versuchsdauer bilden sich hier große Mengen unlöslicher Produkte.

* in CHCl_3 nur zu etwa 37% löslich.

** in CHCl_3 zu 90% löslich.

Die *AIBN*-Menge betrug bei diesen Versuchen etwa 1,5%, bezogen auf *DÄAB*.

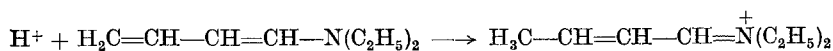
Die Viskositätszahl bezieht sich in allen Fällen auf den löslichen Anteil.

Viskositätsmessungen; Polymerisationsmechanismus

Die Viskositätsmessungen an den löslichen Polymeren erfolgten stets in Chloroformlösung bei 25° C. Ein geeignetes Lösungsmittel ist auch Benzol; aus diesen Lösungen ist eine Fällung mit Petroläther oder *n*-Hexan möglich. Die Löslichkeit der Polymeren in wäßriger HCl wurde schon erwähnt.

Die höchsten erreichten Polymerisationsgrade lagen bei etwa 10.

Der Radikalstart bewirkt wahrscheinlich eine Polymerisation des konjugierten Kohlenstoffdoppelbindungssystems. Bei der kationischen Anregung ist zu beachten, daß von *Opitz*² bei der Einwirkung von wäßriger HCl auf *DÄAB* die primäre Bildung des Dienimmoniumsalzes



nachgewiesen wurde. Falls andere elektrophile Reagentien in gleicher Weise wirken, sind Strukturunterschiede zwischen den radikalisch und kationisch erhaltenen Polymeren zu erwarten. Auf dieser Grundlage kann vielleicht auch der synergistische Effekt von Aluminiumchlorid und *AIBN* verstanden werden.

Einige Copolymerisationsversuche mit radikalischen Start zeigten, daß *DÄAB* für die Polymerisation von Styrol und Methylmethacrylat ein gut wirksamer Inhibitor ist.

Die Kettenübertragungsfunktion tertiärer Amine ist bekannt; es erscheint möglich, daß die bei Radikalangriff aus dem *DÄAB* entstehenden Übertragungsradikele verhältnismäßig wenig reaktionsfähig sind und dem Polymerisationsverhalten dieser Substanz ihren Stempel aufprägen.

Der CIBA Aktiengesellschaft, besonders Herrn Vizedirektor Dr. A. *Maeder*, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

² *G. Opitz* und *W. Merz*, Ann. Chem. **652**, 139 (1962).