

Über die photosensibilisierte Substanzpolymerisation von Vinylacetat bei tiefen Temperaturen

Von

Franz Patat* und Peter Mehnert**

Aus dem Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule München

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Januar 1967)

Die photosensibilisierte Substanzpolymerisation von Vinylacetat wurde bei geringen Initiatorkonzentrationen und kleinen Polymerisationsgeschwindigkeiten zwischen 0°C und -60°C untersucht. *Staudinger*indices und Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten bei kontinuierlicher und intermittierender Belichtung wurden gemessen. Die *Arrhenius*-Gleichungen der Geschwindigkeitskonstanten des Kettenwachstums, des Abbruchs und der Übertragung zum Monomeren werden angegeben. Im exper. Teil wird eine zur Reinigung von Monomeren geeignete hahn- und schlifflöse Hochvakuumapparatur beschrieben.

In this paper the photosensitized bulk polymerization of vinyl acetate has been examined under low concentrations of sensitizer, low rates of polymerization, and low temperatures (0°C . . . -60°C). The limiting viscosity numbers of the vinyl acetate polymers and the rates of polymerization under continuous and intermittent illumination have been measured. The *Arrhenius* equations of the velocity coefficients for the propagation, termination, and chain transfer to a monomer-molecule were determined. For the purification of monomers an apparatus without ground slides and ground-in stopcocks has been described in the experimental part of this paper.

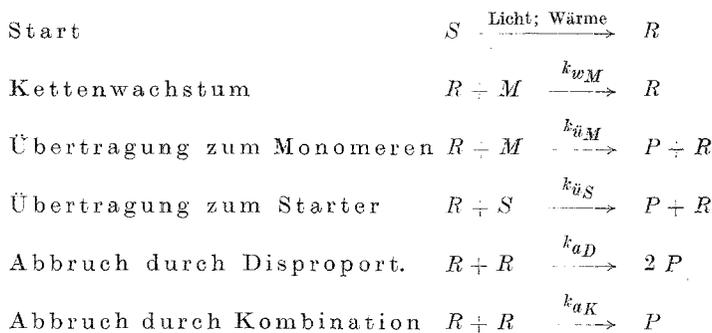
Einleitung

Die radikalisch initiierte Polymerisation von Vinylacetat bei Reaktionstemperaturen zwischen $+70^{\circ}\text{C}$ und $+20^{\circ}\text{C}$ ist von mehreren

* *Fritz Wessely* zum 70. Geburtstag in Freundschaft und Verbundenheit gewidmet.

** Auszug aus der Dissertation des Dipl.-Chem. *Peter Mehnert*, Techn. Hochschule München (1966).

Arbeitskreisen¹⁻¹² sehr eingehend untersucht worden. Der Mechanismus dieser Polymerisationsreaktion wird übereinstimmend als geschlossene Folge mit Radikalen als Kettenträgern formuliert:



(S = Starter, Sensibilisator; R = Radikal; M = Monomeres; P = Polymeres)

In der vorliegenden Arbeit werden mit Hilfe der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten und der Methode der intermittierenden Belichtung bei wesentlich tieferen Polymerisationstemperaturen (0° C bis -60° C) die Geschwindigkeitsgleichungen der Teilreaktionen ermittelt und mit den von anderen Autoren bei höheren Polymerisationstemperaturen erhaltenen verglichen. Die bei Temperaturen unter 0° C erhaltenen Aktivierungsenergien nach *Arrhenius* unterscheiden sich nicht wesentlich von den bei höheren Temperaturen bestimmten Werten.

Als Sensibilisator wurde AIBN eingesetzt, dessen Konzentration so niedrig war, daß die inhomogene Lichtverteilung und Nebenreaktionen des Starters und der Starterradikale vernachlässigt werden konnten.

¹ C. G. Swain und P. D. Bartlett, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 2381 (1946).

² G. M. Burnett und H. W. Melville, *Proc. roy. Soc. A* **189**, 456, 481, 494 (1947).

³ G. M. Burnett, L. Valentine und H. W. Melville, *Trans. Faraday Soc.* **45**, 960 (1949).

⁴ G. Dixon-Lewis, *Proc. roy. Soc. A* **198**, 510 (1949).

⁵ M. S. Matheson, E. E. Auer, E. B. Bevilacqua und E. J. Hart, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 2610 (1949).

⁶ H. Kwart, H. S. Broadbent and P. D. Bartlett, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 1060 (1950).

⁷ N. Grassie und H. W. Melville, *Proc. roy. Soc. A* **207**, 285 (1951).

⁸ H. W. Melville und T. G. Majury, *Proc. roy. Soc. A* **205**, 496 (1951).

⁹ W. J. Bengough, *Trans. Faraday Soc.* **54**, 875 (1958).

¹⁰ W. J. Bengough und H. W. Melville, *Proc. roy. Soc. A* **230**, 429 (1955).

¹¹ H. Miyama, *Bull. Chem. Soc. Japan* **30**, 10 (1957).

¹² G. V. Schulz und L. Roberts-Nowakowska, *Makromol. Chem.* **80**, 36 (1964).

Experimentelles

Von der Fa. Farbwerke Hoechst AG. zur Verfügung gestelltes Monomeres wurde nach Abtrennung der Stabilisators wiederholt unter Reinststickstoff — anfänglich unter vermindertem Druck — solange rektifiziert, bis sich der Blaseninhalt der Kolonne vom (bei einem Rücklaufverhältnis = 25 gewonnenen) Destillat uv-spektroskopisch und gaschromatographisch nicht mehr unterscheiden ließ. Das Vinylacetat lief nach der letzten Rektifikation direkt aus dem Kolonnenkopf in eine hahn- und schlifflose, also hahnfettfreie und vollständig ausheizbare Hochvakuumapparatur aus Jenaer Glas (Abb. 1). In

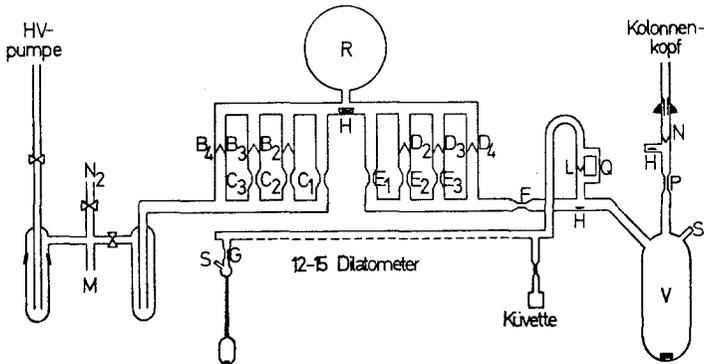


Abb. 1. Hochvakuumapparatur zur Reinigung des Vinylacetats (H = Magnethammer; M = Moser-Manometer; R = Rezipient; S = Einfüllstutzen; V = Vorpolymerisationsgefäß; B, D, L, N = Zerschlagventile; C, E, F, G, P, Q = Abschmelzstellen)

diese wurde das Monomere eingeschlossen und zur weiteren Reinigung 3mal entgast, vorpolymerisiert, umkondensiert und schließlich der Polymerisation unterworfen. Die Möglichkeit des Eindringens von Sauerstoff und Wasserdampf während der Reinigungsoperationen und der kinetischen Messungen wurde mit Hilfe dieser Apparatur ebenso ausgeschlossen wie ein möglicher Einfluß des lästigen Schlifettes. Statt Hähne wurden in der Hochvakuumapparatur eingeschmolzene Zerschlagventile und Abschmelzstellen betätigt.

Die Arbeitsweise der Apparatur sei im folgenden in Stichworten angegeben: Apparatur im Hochvakuum ausheizen; AIBN im Stickstoffgegenstrom nacheinander in die Stutzen S einfüllen; im Hochvakuum bei Q abschmelzen; N zerschlagen und bei leichtem Stickstoffüberdruck Vinylacetat aus dem Kolonnenkopf eintropfen lassen; bei P und E₁ abschmelzen; Vinylacetat einfrieren und R auspumpen; C₁ abschmelzen; D₂ zerschlagen; Vinylacetat auftauen und entgasen; E₂ abschmelzen; B₂ zerschlagen etc.; F abschmelzen; durch uv-Bestrahlung etwas vorpolymerisieren; L zerschlagen; umkondensieren.

Zur Polymerisation des Vinylacetats wurden die abgeschmolzenen Reaktionsgefäße (Dilatometer) in einen Thermostaten (Abb. 2) gestellt und mit uv-Lampen, deren Licht gefiltert wurde, bestrahlt. Ein nicht versilbertes Hochvakuum-Dewargefäß (50 cm hoch, 10 cm Durchmesser) war mit (rektifiziertem, mit CaH₂ getrockneten, stickstoffgesättigten und gefritteten) n-Heptan gefüllt, das mit Hilfe eines 5 m langen, mehrmals U-förmig gebogenen Glasrohres, durch das Methanol aus dem Kältebad eines Kryostaten strömte, auf $\pm 0,1^\circ\text{C}$ thermostatisiert wurde. Das Heptan wurde mittels

eines Teflonzahnrades mit eingelagertem Magnet axialsymmetrisch umgepumpt. Das Reaktionsgemisch im Dilatometer wurde ebenfalls magnetisch gerührt. Die freiwerdende Reaktionswärme wurde bei sehr kleiner Polymerisationsgeschwindigkeit durch das schnell vorbeiströmende Heptan gut abgeführt. Die Lichtintensität und damit die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit konnte sehr einfach variiert werden durch Änderung der Anzahl, des Abstandes und der Stärke sowohl der uv-Lampen (der Fa. Osram GmbH. und Quarzlampen GmbH.) als auch der Filterplatten (UG 2 der Fa. Schott & Gen.). Die Filterplatten lassen nur das Licht der 366-nm-Linie der Quecksilberdampflampen passieren, in deren Nähe das Absorptionsmaximum des AIBN liegt. Vinylacetat absorbiert in diesem Bereich nicht. Zur intermittierenden Belich-

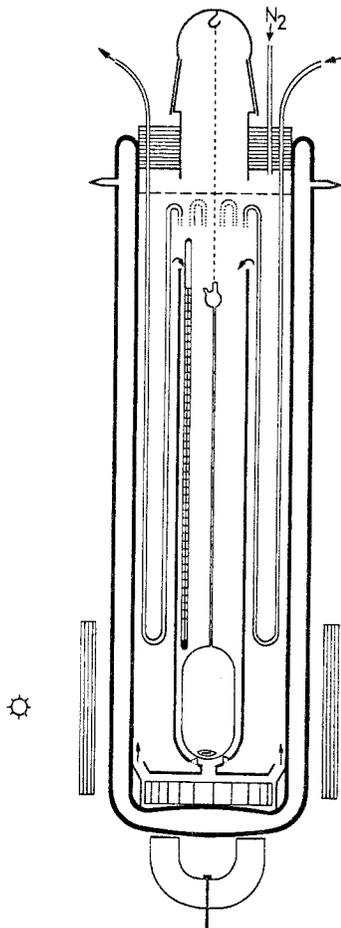


Abb. 2.

Abb. 2. Polymerisationsapparatur (Beschreibung im Text)

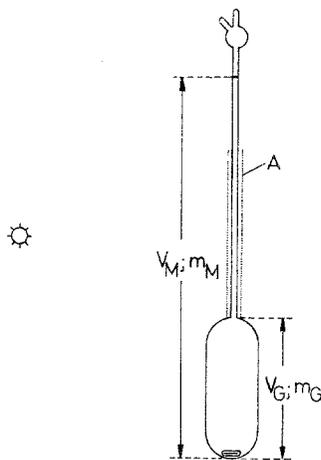


Abb. 3.

Abb. 3. Dilatometer (A = Aluminiumfolie zum Schutze vor Strahleneinwirkung; $V_G = 30$ ml; Durchmesser von G: 25 mm)

tung wurde eine Metallplatte zwischen Lampe und Filterglas per Hand hin- und hergeschoben.

Während der Bestrahlung wurde die Kontraktion—Zeit-Kurve aufgenommen. Nach einem Umsatz von ca. 4% wurde das Dilatometer sofort unter n-Heptan zerschlagen, das isolierte Produkt in Toluol gelöst, die Lösung unter leichtem Überdruck gefrittet. Anschließend wurde das Polymere in einem sehr großen Heptan-Überschuß erneut gefällt, nach einiger Zeit kollektiert und im Hochvak. bei Normaltemp. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Lösungs- und Fällungsmittel waren vorher destilliert, mit Stickstoff gesättigt und vor Gebrauch gefrittet worden. Zur Charakterisierung des Polymeren wurde der *Staudingerindex* $[\eta]$ bei 25° C in Butanon ermittelt. K' in Gleichung (1) betrug $0,35 \pm 0,02$.

$$\frac{1}{c_{\text{LG}}} \left(\frac{t_{\text{LG}}}{t_{\text{Bu}}} - 1 \right) = [\eta] + K' [\eta]^2 c_{\text{LG}} \quad (1)$$

t_{LG} = mittlere Durchlaufzeit einer Polyvinylacetat-Butanon-Lösung der Konzentration c_{LG} durch das Ubbelohde-Viskosimeter; t_{Bu} = mittlere Durchlaufzeit von reinem Butanon). Die Meßmethodik ist von *Patat* und *Elias*¹³ beschrieben.

Auswertung

Anfangsbruttoreaktionsgeschwindigkeit $(v_{\text{BR}})_0$ und Umsatz U konnten dilatometrisch ermittelt werden, da durch vier zusätzliche gravimetrische Umsatzbestimmungen (bei 5% und 20% Umsatz) die Proportionalität (2) zwischen dem Umsatz und der relativen Kontraktion $\Delta V/V_M$ bei verschiedenen Temperaturen bestimmt worden war (Tab. 1).

$$U = \frac{m_P}{m_M} = K \cdot \frac{\Delta V}{V_M} \quad (2)$$

Tabelle 1. Konzentration $[M_0]$ des reinen Monomeren und K nach Gl. (2) bei verschiedenen Temperaturen

T °C	$[M_0]$ mol/l	K nach Gl. (2)
0	11,15	4,79
—20	11,46	5,19
—40	11,75	5,61
—60	12,04	6,10

Das gradierte enge Rohr des Dilatometers (Abb. 3) wurde unterhalb des Vinylacetat-Meniskus' durch Umwickeln mit Aluminiumfolie vor Strahleneinwirkung geschützt, deshalb wurde bei der Berechnung der Monomerkonzentration $[M]$ auf das Volumen V_G bezogen [Gl. (3)]. Andererseits ist die Monomerkonzentration eine Funktion (5) der Zeit, die sich durch Integration aus der Geschwindigkeitsgleichung (4) für das Kettenwachstum ergibt*.

* *Erklärung der Symbole:*

m_p = Masse des gravimetrisch bestimmten Polymeren

m_M und V_M = Masse und Volumen des eingesetzten reinen Monomeren

m_G = Masse des vor der Polymerisation im Volumen V_G befindlichen Monomeren

Δm = Masse des durch die Kontraktion ΔV in den Ballon G zugelaufenen Monomeren

MG = Molekulargewicht des Vinylacetats

¹³ H. G. Elias und F. Patat, Makromol. Chem. **14**, 40 (1954).

$$[M] = \frac{m_G - m_M U + \Delta m}{V_G \cdot MG} = [M_0] \left(1 - (K-1) \frac{\Delta V}{V_G} \right) \quad (3)$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{wM} [M] [R] \quad (4)$$

$$[M] = [M_0] e^{-k_{wM} [R] t} \quad (5)$$

Durch Eliminierung von $[M]$ aus den Gl. (3) und (5) und Differentiation erhält man die Funktion $\Delta V' = f(t)$, die, in (4) eingesetzt, Gl. (6) liefert. Unter Anfangsbedingungen gilt dann, wenn die Induktionsperiode wie beim Vinylacetat vernachlässigbar klein ist, Gl. (7). Der Differentialquotient $(d\Delta V/dt)_0$ ist die Anfangsneigung der Kontraktion—Zeitkurve.

$$-\frac{d[M]}{dt} = [M] \frac{(K-1)}{V_G} e^{+k_{wM} [R] t} \left(\frac{d\Delta V}{dt} \right) \quad (6)$$

$$\lim_{t \rightarrow 0} \left(-\frac{d[M]}{dt} \right) = (v_{Br})_0 = [M_0] \frac{(K-1)}{V_G} \left(\frac{d\Delta V}{dt} \right)_0 \quad (7)$$

Zur Umrechnung von $[\eta]$ in den Viskositätsmittelwert des Polymerisationsgrades diente die bei 30° C in Butanon ermittelte Beziehung von *Matsumoto* und *Ohyanagi*¹⁴, die durch Viskositätsmessungen bei 25° C und bei 30° C in die Form (8) gebracht wurde.

$$[\eta]_{25^\circ} = 0,272 \frac{\text{ml}}{\text{g}} \cdot \bar{P}_\eta^{0,71} \quad (8)$$

$$\frac{\bar{P}_\eta}{P_n} = (\Gamma(2 + \alpha))^{1/\alpha} \quad (9)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_{iM} [M] [R] + k_a [R]^2 \quad (10)$$

$$\frac{d[ME]}{dt} = k_{wM} [M] [R] \quad (11)$$

Das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades steht zu dem Viskositätsmittel bei dem hier vorliegenden Polymerisationsmechanismus nach *Bamford et al.*¹⁵ in obigem Verhältnis (9), wenn Polymermoleküle überwiegend durch Übertragung zum Monomeren entstehen oder wenn der Abbruch nur durch Disproportionierung erfolgt. Daraus und aus den Geschwindigkeitsgleichungen (10) und (11) für die Zunahme der Polymer-

¹⁴ *M. Matsumoto* und *Y. Ohyanagi*, *J. Polym. Sci* **46**, 441 (1960).

¹⁵ *C. H. Bamford*, *W. G. Barb*, *A. D. Jenkins* und *P. F. Onyon*, *Kinetics of Vinyl Polymeriz.* by *Rad. Mech.* Butterworth (London, 1958), S. 301.

konzentration $[P]$ und der Konzentration $[ME]$ der umgesetzten Monomereinheiten ergibt sich die zur Auswertung geeignete Gleichung (12).

$$\frac{1}{P_n} = \frac{[P]}{[ME]} = \frac{k_{\dot{a}M}}{k_{wM}} + \frac{k_a}{k_{wM}^2 [M_0]^2} \cdot (v_{Br})_0 \quad (12)$$

Einen weiteren Konstantenquotienten und damit auch die Einzelkonstanten der Geschwindigkeitsgleichungen erhält man aus den Messungen bei intermittierender Belichtung nach den Formeln (13) bis (16)¹⁶. x , y , z sind dimensionslose Parameter; die Verdunklungszeit t_d betrug 90 Sek., die Helligkeitsdauer t_h 30 Sek.

$$x = y + \ln \left[1 + z \left\{ 1 + \frac{2 \left(\frac{1}{\tanh y} + \frac{1}{z} \right)}{1 + \left(1 + \frac{4}{z \cdot \tanh y} + \frac{4}{z^2} \right)^{0,5}} \right\}^{-1} \right] \quad (13)$$

$$x = (t_h + t_d) \cdot \frac{k_a}{k_{wM}} \cdot \frac{(v_{Br})_{\text{interm.}}}{[M]} \quad (14)$$

$$y = t_h \cdot \frac{k_a}{k_{wM}} \cdot \frac{(v_{Br})_{\text{kont.}}}{[M]} \quad (15)$$

$$z = t_d \cdot \frac{k_a}{k_{wM}} \cdot \frac{(v_{Br})_{\text{kont.}}}{[M]} \quad (16)$$

Ergebnisse und Diskussion

In den Tab. 2 bis 4 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Tab. 2 zeigt, in welcher Weise Polymerisationsgeschwindigkeit und Polymerisationstemperatur die molekulare Kettenlänge der Polymerprodukte bei konstantem Umsatz (4%) beeinflussen.

In Tab. 3 sind die Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten angegeben, die an ein und derselben Probe bei kontinuierlicher und intermittierender Belichtung gemessen wurden.

Durch Auswertung der Ergebnisse nach Gl. (12) und (13) sind die Geschwindigkeitskonstanten der Elementarreaktionen Kettenwachstum, Abbruch und Übertragung zum Monomeren erhältlich (Tab. 4). In den Gl. (17) bis (19) sind ihre Temperaturabhängigkeiten in Form der *Arrhenius*-Gleichungen angegeben. Die Häufigkeitsfaktoren und die Aktivierungsenergien (1,9 kcal/mol für den Abbruch; 4,9 kcal/mol für das Kettenwachstum; 6,4 kcal/mol für die Übertragungsreaktion) unterscheiden sich

¹⁶ loc. cit. S. 41.

Tabelle 2. Abhängigkeit des *Staudingerindex* $[\eta]$ bzw. des reziproken Polymerisationsgrades $1/P_n$ von der Bruttoreaktionsgeschwindigkeit v_{Br}

T °C	$[S]$ 10^{-3} mol/l	\bar{U} %	v_{Br} 10^{-3} mol/l sec	$[\eta]$ ml/g	$1/P_n$ 10^{-4}
0	1	3,9	1,1	263	1,15
	1	4,1	1,9	247	1,26
	2	4,1	3,3	216	1,52
	2	3,95	2,5	227	1,42
— 20	1	3,85	1,1	236	1,34
	1	4,1	2,0	179	1,98
	2	4,0	3,2	154	2,45
— 40	2	4,2	0,80	161	2,3
	3	4,0	1,4	121	3,5
	2	4,0	0,45	209	1,6
	2	4,1	0,95	147	2,6
	4	4,3	0,26	184	1,9
— 60	4	3,9	0,44	138	2,9
	4	3,9	0,61	118	3,6

Tabelle 3. Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten bei kontinuierlicher und intermittierender Belichtung

T °C	$[S]$ 10^{-3} mol/l	t_h sec	t_d sec	$(v_{Br})_{\text{interm.}}$ 10^{-5} mol/l sec	$(v_{Br})_{\text{kont.}}$
0	1	30	90	0,41	1,02
— 20	1	30	90	0,40	1,11
— 40	2	30	90	0,33	0,97
— 60	5	30	90	0,32	1,01

Tabelle 4. Geschwindigkeitskonstanten in $l \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ bei verschiedenen Temperaturen

T	Abbruch k_a	Kettenwachstum k_{wM}	Übertragung zum Monomeren $k_{üM}$
0°C	$(4,7 \pm 0,4) 10^7$	$(4,7 \pm 0,4) 10^2$	$(4,5 \pm 0,3) 10^{-2}$
— 20°C	$(3,7 \pm 0,4) 10^7$	$(2,3 \pm 0,4) 10^2$	$(1,6 \pm 0,3) 10^{-2}$
— 40°C	$(2,7 \pm 0,5) 10^7$	$(1,0 \pm 0,3) 10^2$	$(0,6 \pm 0,2) 10^{-2}$
— 60°C	$(1,8 \pm 0,7) 10^7$	$(0,5 \pm 0,2) 10^2$	$(0,2 \pm 0,1) 10^{-2}$

nur wenig von den bei höheren Polymerisationstemperaturen erhaltenen Werten. Mit dem postulierten radikalischen Mechanismus stimmen sie

$$k_a = 1,6 \cdot 10^9 l \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1} \cdot e^{-\frac{1,9 \text{ kcal/mol}}{R_G T}} \quad (17)$$

$$k_{wM} = 4,0 \cdot 10^6 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1} \cdot e^{-\frac{4,9 \text{ kcal/mol}}{R_G T}} \quad (18)$$

$$k_{\ddot{u}M} = 6,0 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1} \cdot e^{-\frac{6,4 \text{ kcal/mol}}{R_G T}} \quad (19)$$

überein. Der Wert für die Aktivierungsenergie der Abbruchsreaktion 1,9 kcal/mol könnte damit zusammenhängen, daß mit abnehmender Temperatur die Viskosität des reinen Monomeren beträchtlich zunimmt, eine zunehmende Diffusionshemmung also bereits durch Temperaturabnahme eintritt.

Tabelle 5. Vergleich der bei höheren Polymerisationstemperaturen bestimmten Aktivierungsenergien (kcal/mol) mit den im Temperaturbereich 0° C ... — 60° C ermittelten

Autor	Lit.	E_a	E_w	$E_{\ddot{u}}$	$E_{\ddot{u}} - E_w$	$E_w - E_a/2$
Melville et al.	2, 3	0	4,4	—	—	4,4
Dixon-Lewis	4	0	3,2	6,1	2,9	3,2
Matheson et al.	5	5,2	7,3	—	—	4,7
Melville et al.	7	1,0	4,7	—	—	4,2
Miyama	11	0	3,7	—	—	3,7
Bengough	9	5,4	7,3	—	—	4,6
Schulz, Roberts	12	—	—	—	3,4	4,3
E zw. 0° C und — 60° C		1,9	4,9	6,4	1,5	3,9

In der Tab. 5 werden die von verschiedenen Autoren publizierten Aktivierungsenergien verglichen. Es zeigt sich, daß die Angaben besonders über die Aktivierungsenergie der Abbruchreaktion ziemlich schwanken. Die mit Hilfe der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten erhaltenen Differenzen $E_{\ddot{u}} - E_w$ und $E_w - E_a/2$ stimmen dagegen relativ gut überein.