

Die Polymerisation von N-Vinylcarbazol in Gegenwart von Tetrabromkohlenstoff, 1. Mitt.*:

Der Einfluß von langwelligem UV**

Von

J. W. Breitenbach, O. F. Olaj und H. Horacek***

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 5. Mai 1971)

*Polymerization of N-Vinylcarbazole in Presence of Carbon
Tetrabromide, I. The Influence of Long Wave Length UV*

N-Vinylcarbazol (NVC) shows an extremely fast polymerization when irradiated for several minutes in a glass vessel at 30° C with long wave length UV in benzene solutions containing CBr₄. The conversion-time curves are sigmoid in character. The polymerization continues with its rate practically unchanged when the irradiation is stopped. Therefore termination reactions must be absent in this polymerization process which is shown to be cationic in mechanism.

When a solution of CBr₄ in benzene is irradiated and the monomer is added after the irradiation has been stopped polymerization occurs likewise; its rate, however, is two orders of magnitude less than the maximum rates in the direct polymerization in the presence of CBr₄ and light. Here the conversion-time curves are linear. In both cases acidic products can be detected in the reaction systems.

A reaction scheme is developed which attributes the initiation of polymerization by preirradiated CBr₄ solutions to the action of acidic decomposition products of CBr₄ (HBr). In the direct photopolymerization the monomer, probably in form of its EDA-complex with CBr₄, participates in the initiation step or at least in the uptake of the photochemical energy, leading to a photochemically induced cationic polymerization. Based on this scheme an interpretation of the experimental results is given.

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

** Auszugsweise-vorgetragen auf der Vortragstagung des Vereins Österreichischer Chemiker 1969 in Prag [siehe auch Allg. u. Prakt. Chem. **20**, 276 (1969)].

*** Nunmehrige Adresse: Kunststofflaboratorium der Badischen Anilin- & Sodafabrik AG, Ludwigshafen am Rhein, BRD.

Bei der Bestrahlung benzolischer Lösungen von N-Vinylcarbazol (*NVC*) mit langwelligem UV in Gegenwart von CBr_4 in einer Glasapparatur bei 30°C tritt nach einer gewissen Zeit eine extrem rasch verlaufende Polymerisation auf. Die Zeit—Umsatz-Kurven besitzen dabei sigmoide Gestalt. Nach Abschalten der Lichtquelle läuft die Polymerisation mit annähernd unverminderter Geschwindigkeit weiter, so daß es sich um eine Polymerisation ohne Abbruchsreaktion handeln muß, für die aus den verschiedensten Gründen nur ein kationischer Mechanismus in Frage kommt. Wird eine benzol. Lösung von CBr_4 vorbestrahlt und das Monomere erst nach Abschalten der Lichtquelle hinzugefügt, so kommt es ebenfalls zu einer Polymerisation, deren Geschwindigkeit jedoch zwei Größenordnungen niedriger ist als die Maximalgeschwindigkeiten bei der direkten Polymerisation in Gegenwart von CBr_4 und Licht. Hier sind die Zeit—Umsatz-Kurven linear. In beiden Fällen läßt sich aus den Reaktionssystemen Säure isolieren.

Auf Grund dieser Tatsachen wird ein Reaktionsschema aufgestellt, das für die Polymerisationsanregung durch vorbestrahlte CBr_4 -Lösungen im wesentlichen acide Zersetzungsprodukte des CBr_4 (HBr) als Starter vorsieht. Bei der direkten Photopolymerisation ist das Monomere, wahrscheinlich in Form eines *EDA*-Komplexes mit CBr_4 , zumindest über die photochemische Energieaufnahme am Startschritt beteiligt und gibt so zu einer photochemisch induzierten kationischen Polymerisation Anlaß. Die experimentellen Ergebnisse werden mit Hilfe dieses Schemas interpretiert.

Seit den Arbeiten von *Chapiro* und *Hardy*¹ ist bekannt, daß N-Vinylcarbazol (*NVC*) in Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff eine „spontane“ Polymerisation zeigt. Für den Polymerisationsvorgang wurde ein radikalischer Mechanismus, für den Kettenstart CCl_3 -Radikale verantwortlich gemacht. Schon aus den wenig später von *Breitenbach* und *Srna*² mit Methylmethacrylat als Comonomerem durchgeführten Copolymerisationsexperimenten ging jedoch hervor, daß es sich dabei nicht um eine rein radikalisch verlaufende Polymerisation handeln kann: Der hohe Gehalt des Copolymeren an *NVC*-Einheiten wies auf eine starke Beteiligung eines kationischen Mechanismus am Polymerisationsvorgang hin. Als auslösendes Moment dafür wurde das Vorliegen einer speziellen Wechselwirkung zwischen *NVC* und CCl_4 betrachtet, die zur Ausbildung polymerisationsanregend wirkender kationischer Strukturen führt. *Scott* und *Labes*³ bestätigten in der Folge den kationischen Polymerisationsmechanismus, führten die Polymerisationswirksamkeit des Tetra-

¹ *A. Chapiro* und *G. Hardy*, *J. chim. Phys.* **59**, 993 (1962).

² *J. W. Breitenbach* und *Ch. Srna*, *J. Polymer Sci.* **B 1**, 263 (1963).

³ *H. Scott* und *M. M. Labes*, *J. Polymer Sci.* **B 1**, 413 (1963); *H. Scott*, *G. A. Miller* und *M. M. Labes*, *Tetrahedron Letters* **17**, 1073 (1963); *H. Scott*, *T. P. Konen* und *M. M. Labes*, *J. Polymer Sci.* **B 2**, 689 (1964).

chlorkohlenstoffs aber auf in ihm enthaltene Chlorspuren zurück, die zu einer „oxydativen“ Polymerisation des *NVC* über Radikalkationen Anlaß geben können, ähnlich wie dies mit anderen Elektronenakzeptoren, wie Chinonen oder *Wurster*-Kationen, der Fall ist. Diese Erklärung entsprach allerdings ebenfalls nicht allen experimentellen Gegebenheiten, da auch eine sorgfältige Reinigung des Tetrachlorkohlenstoffs zur Beseitigung etwaiger Chlorspuren nach wie vor zu keinen wesentlichen Änderungen der im allgemeinen recht gut reproduzierbaren Polymerisationsgeschwindigkeiten gegenüber weniger rigorosen Reinigungsverfahren führte⁴. *Ellinger*⁵ schließlich konnte zeigen, daß Lichtzutritt die Polymerisation im System *NVC*- CCl_4 bzw. *NVC*-Methylmethacrylat- CCl_4 wesentlich beschleunigt oder überhaupt erst ermöglicht. Er postulierte eine direkte Photolyse des Tetrachlorkohlenstoffs in CCl_3 und Cl , die als Elektronenakzeptoren beide in der Lage sein sollten, einen Polymerisationsstart zu bewirken.

Um einen näheren Einblick in den Mechanismus des offenbar photoinduzierten Polymerisationsvorgangs in solchen Systemen zu erhalten, haben wir die Kinetik der durch Licht angeregten Polymerisation des *NVC* in Gegenwart eines Tetrahalogenmethans eingehend untersucht. Wir verwendeten — von einigen wenigen Experimenten mit Tetrachlorkohlenstoff abgesehen — *Tetrabrom*kohlenstoff, der — wie schon in Vorversuchen festgestellt — bei Zusatz zu benzolischen *NVC*-Lösungen wesentlich höhere Polymerisationsgeschwindigkeiten bewirkt als Tetrachlorkohlenstoff⁴. Durch diese Wahl sollte vor allem eine deutlichere Differenzierung gegenüber einer allfälligen Dunkelreaktion gewährleistet werden.

Experimenteller Teil

Lichtquellen

Als Lichtquelle diente zumeist eine Philips Quecksilber-Hochdrucklampe SP 500 W mit klarer Glasscheibe an der Front der Lampe. Dieser Brenner liefert neben den langwelligen Linien bei 547 und 578 nm vor allem die Linien bei 366, 405 und 436 nm. Noch kürzerwellige Linien sind von geringerer Intensität und werden bereits zum größten Teil von den Gefäßmaterialien (Pyrexglas) und der Frontglasplatte der Lampe absorbiert. Diese Lampe war im Abstand von 350 mm von dem Reaktionsgefäß montiert. Als Lichtschwächungseinrichtungen dienten verschiedene mit einer konstanten Zahl von kreisförmigen Bohrlöchern variablen Durchmessers versehene Messingplatten, die vor die Lampe geschaltet wurden. Die so erhaltenen verschiedenen Beleuchtungsstärken wurden über die Verhältnisse der Quadrate der Lochradien und durch Messung des Kurzschlußstromes in einem an die Stelle des Reaktionsgefäßes gebrachten *Lange*-Photoelement

⁴ J. W. Breitenbach und O. F. Olaj, J. Polymer Sci. **B** 2, 685 (1964).

⁵ L. P. Ellinger, Polymer **5**, 559 (1964); J. Polymer Sci. **B** 3, 549 (1965).

miteinander in Beziehung gebracht, wobei die niedrigste so erreichte Beleuchtungsstärke als Einheit ($B = 1$) gewählt wurde. In einzelnen Fällen (Ampullenversuche) wurde als Lichtquelle auch das diffuse Licht normaler Glühlampen herangezogen.

Reaktionsgefäße, Versuchsdurchführung

In den meisten Fällen wurde als Reaktionsgefäß ein thermostatierbares und mit einem Magnetrührer ausgestattetes zylindrisches Doppelmantelgefäß aus Pyrex-Glas gewählt (Inhalt etwa 60 ml). Seine Bauart gestattete es, den Reaktionsansatz mit N_2 zu spülen bzw. während der Polymerisation oder Bestrahlung einen an einem Manometer angezeigten schwachen Stickstoffüberdruck im Gefäß aufrechtzuerhalten. Mit dieser Apparatur war ein zweites Gefäß verbunden, in dem die Lösung einer allfälligen zweiten Komponente (z. B. benzol. HCl oder HBr; bei der Polymerisation durch vorbestrahlte CBR_4 -Lösungen die benzol. Lösung des Monomeren) allenfalls mit N_2 gespült und von dort zum gewünschten Zeitpunkt in das eigentliche Reaktionsgefäß gedrückt werden konnte. Ein an dem Reaktionsgefäß angebrachter Auslaßhahn ermöglichte es, zu jedem beliebigen Zeitpunkt aliquote Anteile der Reaktionslösung zu entnehmen. Diese wurden rasch in eine vorgewogene Menge Methanol eingebracht, ihr Gewicht durch Differenzwägung ermittelt. Um die im Hahnsystem befindliche, undefinierten Bedingungen unterworfenen Reaktionslösung zu beseitigen, wurde in jedem Fall ein angemessener Vorlauf verworfen.

In einigen Fällen (sog. Ampullenversuche) wurden die beiden Komponenten der Polymerisationsansätze (benzol. Lösung von CBR_4 , benzol. Lösung von *NVC*) für sich in zwei durch eine durchschlagbare Glasspitze voneinander getrennten Glasampullen im Hochvak. entgast, in diese eingeschmolzen und nach Durchschlagen der Glasspitze miteinander gemischt. Als Reaktionsbeginn wurde je nach Maßgabe der Verhältnisse in allen Fällen der Zeitpunkt des Einschaltens der Lichtquelle nach erfolgter Mischung der Komponenten oder bei den Dunkel- und Ampullenversuchen der Zeitpunkt der Mischung der Komponenten selbst definiert.

Die entstandenen Polymeren wurden, sofern sie nicht — bedingt durch die Entnahmemethode — bereits in Methanol gefällt vorlagen, aus ihren Lösungen durch Eingießen in Methanol gefällt, filtriert, getrocknet und gewogen. Ihre Viskositätszahlen wurden in Toluol oder Benzol bestimmt. Die in Benzol gemessenen Viskositätszahlen konnten direkt nach der Beziehung⁷ $\log \bar{P}_n = 1,52 \log [\eta] - 0,08$ in die Zahlenmittelwerte des Polymerisationsgrades umgerechnet werden, die in Toluol bestimmten Werte mußten davor noch durch Anbringung eines experimentell bestimmten Korrekturfaktors (1,02) in die Benzol-Werte umgerechnet werden.

Reagentien

N-Vinylcarbazol (*NVC*) wurde aus stickstoffgespülten Lösungen mehrmals aus Benzol umkristallisiert, bis die Proben auf Polymergehalt (Eingießen in Methanol, Auftreten einer Trübung) negativ waren, Schmp. 66° C.

N-Äthylcarbazol wurde nach einer Methode von *Stevens* und *Tucker*⁶ dargestellt, Schmp. 69—70°.

⁶ *S. Stevens* und *S. H. Tucker*, *J. Chem. Soc.* **123**, 2145 (1923).

⁷ *J. Hughes* und *A. M. North*, *Trans. Farad. Soc.* **62**, 1866 (1966).

Tetrabromkohlenstoff wurde zunächst aus Methanol umkristallisiert, sodann mehrmals im Vak. sublimiert (Schmp. 95°). Eine Resublimation unmittelbar vor Verwendung erübrigte sich, wenn der CBr_4 im Dunkeln aufbewahrt wurde.

Tetrachlorkohlenstoff wurde — wie in ⁴ beschrieben — gereinigt.

Titrationen

Die Titration auf Säure wurde entweder zweiphasig (Wasser—Benzol) oder einphasig (mit einer ausreichenden Menge Methanol als Lösungsvermittler) mit $n/100$ -KOH durchgeführt. Als Indikator diente eine Glaselektrode.

Die Bromtitrationen erfolgten in einem methanol. System nach der Dead-Stop-Methode.

Ergebnisse

1. Klassifizierung der Geschwindigkeiten je nach Reaktionsbedingungen

Um einen Überblick über die Polymerisationsgeschwindigkeiten in den *NVC*-haltigen Systemen in Gegenwart und Abwesenheit von Licht und CBr_4 zu gewinnen, wurden orientierende Versuche unter verschiedenen Versuchsbedingungen durchgeführt.

Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

a) *NVC* (1,05*m* in Benzol), ohne CBr_4 , im Dunkeln $< 0,1\%$ Umsatz/Stde.,

b) *NVC* (1,05*m* in Benzol), ohne CBr_4 , im Licht (Beleuchtungsstärke $B = 9$) $< 0,3\%$ Umsatz/Stde.,

c) *NVC* (1,05*m* in Benzol) + CBr_4 ($1,52 \cdot 10^{-2}m$), im Dunkeln $\approx 0,25\%$ Umsatz/Stde.,

d) vorbestrahlte Lösungen von CBr_4 ($1,52 \cdot 10^{-2}m$ in Benzol, Bestrahlungsdauer 1 Stde., $B = 64$), Zugabe von *NVC* (1,05*m*) nach Abschalten des Lichts $\approx 0,1\%$ Umsatz/Min.

e) *NVC* + CBr_4 , im Licht mit Augenblicksgeschwindigkeiten ($B = 16$) bis zu $15\%/Min.$, 40% Umsatz nach 5 Min.

Aus diesen Daten ist die große Beschleunigung der Polymerisation im System *NVC*— CBr_4 durch Licht klar ersichtlich. Die thermische Dunkelpolymerisation des *NVC* in Abwesenheit von CBr_4 (a) und auch die etwas rascher verlaufende Lichtpolymerisation in diesem System (b) sind ebenso vernachlässigbar langsam gegenüber der Polymerisation von *NVC* in Gegenwart von CBr_4 und Licht (e) wie die Polymerisation von *NVC* in Gegenwart von CBr_4 unter Lichtausschluß (c). Die durch Zusatz vorbestrahlter benzolischer CBr_4 -Lösungen angeregte Polymerisation von *NVC* im Dunkeln nimmt dabei eine Mittelstellung ein (d). Der starke Lichteinfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit im System

$NVC-CBr_4$ läßt vermuten, daß es sich bei der beobachteten „Dunkelpolymerisation“ (c) doch um die Wirkungen eines minimalen Lichtzutritts handelt; eine zwingende Schlußfolgerung ist allerdings daraus nicht ableitbar.

Während sich in den unter a)–d) durchgeführten Versuchen innerhalb der Versuchsgenauigkeit lineare Zeit—Umsatz-Kurven ergaben, besitzen die Zeit—Umsatzkurven im System $NVC-CBr_4$ —Licht (e)

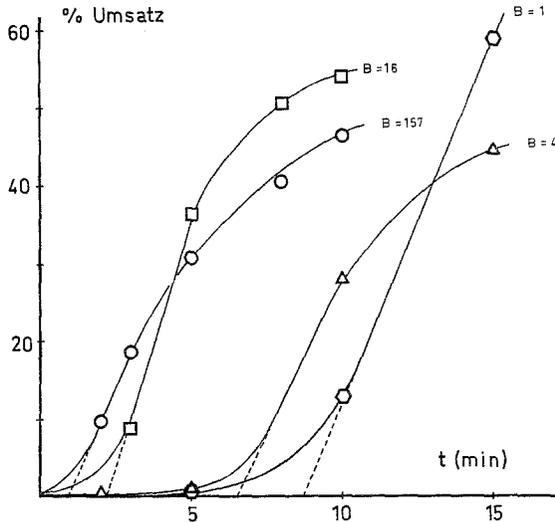


Abb. 1. Zeit—Umsatz-Kurven für die durch Licht angeregte Polymerisation von NVC ($1,05m$ in Benzol) in Gegenwart von $0,015$ Mol/l CBr_4 bei verschiedenen Beleuchtungsstärken B . Lichtquelle: Hg-Hochdrucklampe mit Schwächungseinrichtung, $30^\circ C$, Doppelmantelgefäß

eine charakteristische sigmoide Gestalt (s. Abb. 1). Typisch für sie ist, daß die Polymerisation bei Abschalten der Lichtquelle (dies ist besonders in den ersten beiden Dritteln der Kurve deutlich) über einen größeren Zeitraum mit unverminderter Geschwindigkeit weiterläuft (Abb. 2). Ein analoges Verhalten trat auch im System CCl_4-NVC auf.

Die dominierende Rolle des Lichteinflusses auf die Polymerisation im System $NVC-CBr_4$ ließ die Untersuchung der Kinetik der Lichtpolymerisation in diesem System besonders wichtig erscheinen.

2. Kinetik der Lichtpolymerisation

Die sigmoide Gestalt der Zeit—Umsatz-Kurven macht es unmöglich, eine physikalisch sinnvolle Anfangsgeschwindigkeit für die Polymerisation festzulegen. Am günstigsten erwies es sich, die Kurven zunächst entweder durch die maximale, im Verlauf der Polymerisation auftretende Geschwindigkeit v_{max} (d. h. die Steigung der Wendetangente

an die Zeit—Umsatz-Kurven) oder aber durch eine sog. „Induktionszeit“ t_I zu charakterisieren, die sich als Abszissenwert des Schnittpunkts der Wendetangente der Zeit—Umsatz-Kurve mit der Zeit-Achse ergibt. Vor allem die letztere Kenngröße ließ sich auch dann noch verhältnismäßig gut reproduzieren, wenn andere Details der Zeit—Umsatz-Kurve

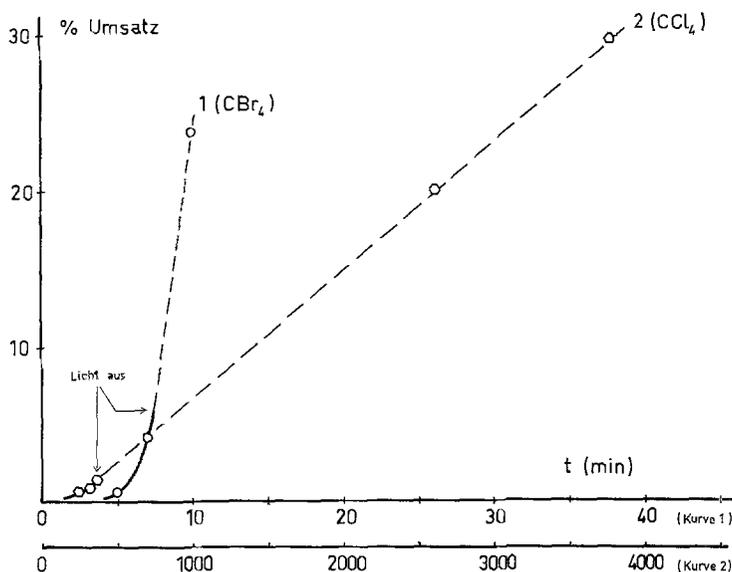


Abb. 2. Zeit—Umsatz-Kurven für die Polymerisation von *NVC* (1,05*m* in Benzol) zur Veranschaulichung des Nacheffekts nach Abschalten der Lichtquelle (strichlierte Linie) bei 30° C. — Kurve 1: In Gegenwart von 0,015 Mol/l CBr_4 , Hg-Hochdrucklampe ($B = 4$), Bestrahlungsdauer 8 Min. Kurve 2: In Gegenwart von 4,25 Mol/l CCl_4 , diffuses Glühlampenlicht, Bestrahlungsdauer 354 Min.

variieren; sie blieb auch bei den manchmal extrem hohen Polymerisationsgeschwindigkeiten von der durch mangelhafte Abfuhr der Polymerisationswärme auftretenden Temperaturerhöhung praktisch unberührt.

a) *Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Beleuchtungsstärke*

Die Zeit—Umsatz-Kurven für verschiedene Beleuchtungsstärken sind in Abb. 1 dargestellt. Die Maximalgeschwindigkeiten waren hier so groß, daß ihre Messung unmöglich war. Die Induktionszeit t_I nimmt systematisch mit sinkender Beleuchtungsstärke B zu. Die doppellogarithmische Auftragung beider Größen gegeneinander (Abb. 3) zeigt, daß t_I etwa proportional $B^{-1/2}$ ist.

Aus dieser Versuchsreihe läßt sich ein weiteres Charakteristikum dieses Polymerisationssystems ablesen: Im allgemeinen werden um so

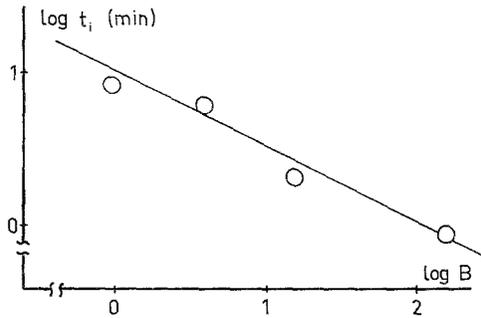


Abb. 3. Doppeltlogarithmische Auftragung der „Induktionszeit“ t_I gegen die Beleuchtungsstärke B . Exper. Angaben wie für Abb. 1

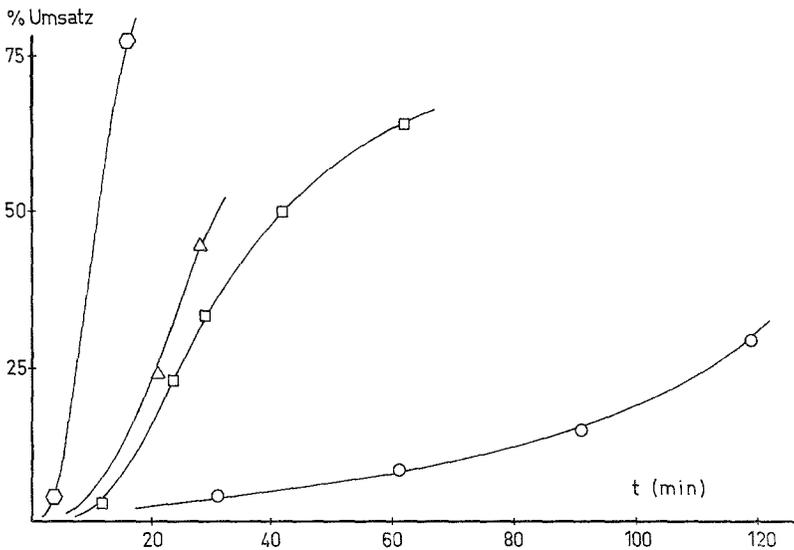


Abb. 4. Zeit—Umsatz-Kurven für die durch Licht angeregte Polymerisation von NVC ($1,05m$ in Benzol) bei verschiedenen CBr_4 -Ausgangskonzentrationen $[TBK]_0$. Ampullenversuche, diffuses Glühlampenlicht, 25°C . (\circ) 0,115 Mol/l, (\triangle) 0,06 Mol/l, (\square) 0,015 Mol/l, (\circ) 0,0015 Mol/l CBr_4

höhere Endumsätze erreicht, je niedriger die Beleuchtungsstärke war, wobei der Stillstand der Polymerisation mit dem Auftreten einer deutlichen Verfärbung des Reaktionssystems Hand in Hand geht.

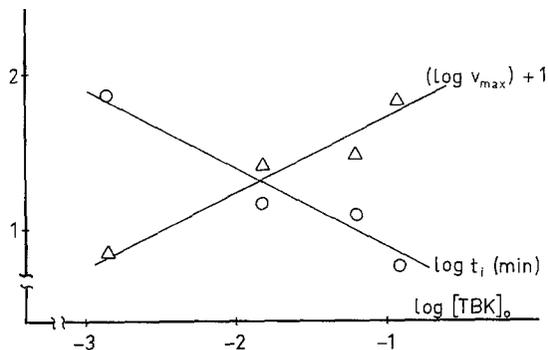


Abb. 5. Doppeltlogarithmische Auftragung von „Induktionszeit“ t_i und Maximalgeschwindigkeit v_{max} (%/Min.) gegen die CBr_4 -Ausgangskonzentration $[TBK]_0$. Exper. Angaben wie für Abb. 4

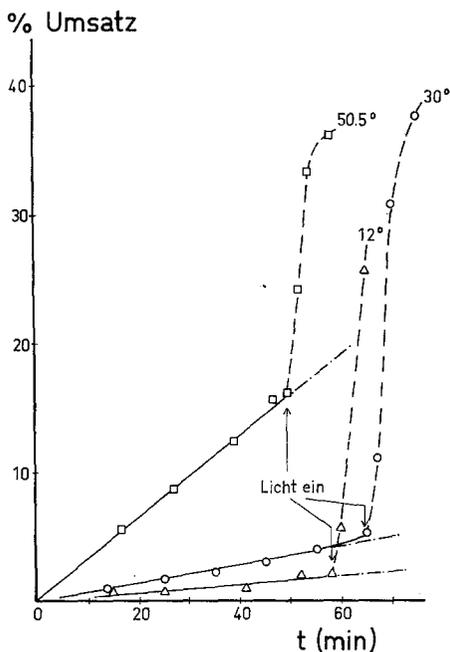


Abb. 6a. Zeit—Umsatz-Kurven für die durch vorbestrahlte TBK -Lösungen ($0,015m$ in Benzol, Bestrahlungsdauer 1 Stde., Hg-Hochdrucklampe, $B = 64$) angeregte Polymerisation von NVC ($1,05m$ in Benzol) im Dunkeln (ausgezogene Kurven) bei $12^\circ C$ (Δ), $30^\circ C$ (\circ) und $50,5^\circ C$ (\square), sowie für die bei diesen Temperaturen auftretende Polymerisation bei Einschalten der Lichtquelle (Hg-Hochdrucklampe, $B = 64$) (unterbrochene Kurven)

b) *Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Tetrabromkohlenstoffkonzentration (Ampullenversuche)*

Abb. 4 zeigt die Zeit—Umsatz-Kurven der bei verschiedenen CBr_4 -Konzentrationen in Einzelampullen ausgeführten Versuche. Im Gegensatz zu den Versuchen bei variierten Beleuchtungsstärken war hier

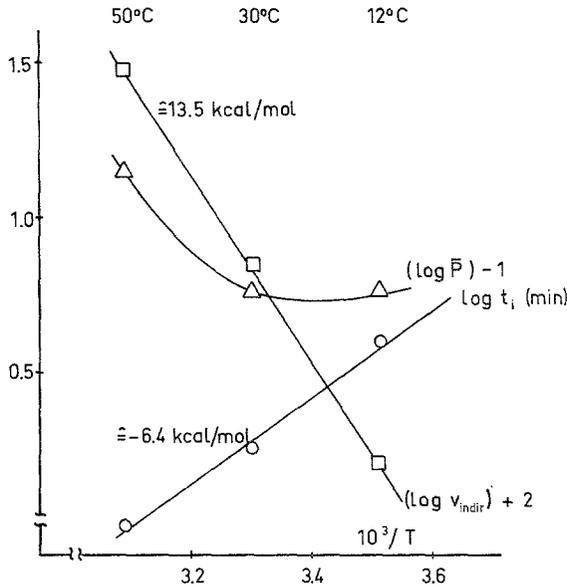


Abb. 6b. Arrhenius-Diagramme für die Geschwindigkeit der durch vorbestrahlte CBr_4 -Lösungen (0,015 Mol/l in Benzol, Bestrahlungsdauer 1 Stde., Hg-Hochdrucklampe, $B = 64$) angeregten Polymerisation von NVC (1,05m in Benzol), v_{indir} (%/Min.), für die im selben System erhaltene „Induktionszeit“ bei der direkten Polymerisation, t_I , (Hg-Hochdrucklampe, $B = 64$) sowie für die auf Umsatz 0 extrapolierten Polymerisationsgrade \bar{P}_n der bei der Reaktion entstandenen Polymeren

wegen des langsameren Polymerisationsverlaufes sowohl eine Auswertung über die Maximalgeschwindigkeiten v_{max} als auch über die Induktionszeiten t_I möglich. Die doppeltlogarithmische Auftragung ergab für die Induktionszeiten eine Abhängigkeit der Form $t_I \sim [\text{CBr}_4]^{-1/2}$, für die Maximalgeschwindigkeiten eine solche der Form $v_{\text{max}} \sim [\text{CBr}_4]^{1/2}$ (Abb. 5).

c) *Temperaturabhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit*

Um eine direkte Vergleichsmöglichkeit zwischen der Temperaturabhängigkeit der lichtinduzierten Polymerisation und der durch Vorbestrahlung benzolischer CBr_4 -Lösungen angeregten Dunkelpolymeri-

sation zu haben, wurde zunächst bei der jeweiligen Temperatur die Geschwindigkeit der durch vorbestrahlte CBr_4 -Lösungen hervorgerufenen Dunkelpolymerisation bestimmt, hierauf die Lichtquelle eingeschaltet und der weitere Verlauf der Polymerisation verfolgt (Abb. 6a). Wie in den unter a) angeführten Experimenten wurde dann die der Lichtpolymerisation entsprechende „Induktionszeit“ (hier der auf den Moment des Einschaltens bezogene Abszissenwert des Schnittpunkts der Wendetangente mit der verlängerten Zeit—Umsatz-Geraden der Dunkelpolymerisation) bestimmt.

Abb. 6b zeigt eine *Arrhenius*-Darstellung der Ergebnisse. Die durch vorbestrahlte CBr_4 -Lösungen induzierte Dunkelpolymerisation hat eine Brutto-Aktivierungsenergie von 13,5 kcal/Mol; die Temperaturabhängigkeit von t_I entspricht formal einer Aktivierungsenergie von — 6,4 kcal/Mol. Die ebenfalls bestimmten Viskositätszahlen der dabei entstandenen Polymeren hängen nicht in einfacher Weise von der Temperatur ab.

Diskussion

Die beobachteten charakteristischen Merkmale der Polymerisationskinetik sprechen dafür, daß sowohl die lichtinduzierte Polymerisation im System NVC—CBr_4 als auch die durch vorbestrahlte CBr_4 -Lösungen angeregte NVC -Polymerisation nach einem kationischen Mechanismus verläuft. Dies geht aus folgenden Punkten hervor:

1. Die lichtinduzierte Polymerisation verläuft auch nach Abschalten der Lichtquelle über längere Zeit mit der ihr zu diesem Zeitpunkt eigenen Momentangeschwindigkeit weiter.

2. Es ist möglich, die Polymerisation von NVC in benzol. Lösung auch durch Zusatz benzol. CBr_4 -Lösungen anzuregen, deren Vorbestrahlung Stunden zurückliegt.

Beide Effekte sind mit einer radikalischen Natur der Kettenträger nicht vereinbar; die Lebensdauer radikalischer Zwischenprodukte ist zu kurz, um Nacheffekte der hier beobachteten Größenordnung erklären zu können. Es muß sich also sowohl bei der lichtinduzierten Polymerisation als auch bei der Polymerisation durch vorbestrahlte CBr_4 -Lösungen zumindest in den Anfangsstadien um eine Polymerisation ohne Abbruchreaktion handeln, die im ersten Fall (ständige Neubildung von Kettenträgern, weitgehendes Fehlen einer Abbruchreaktion) nichtstationär verläuft. Dies ist im vorliegenden Fall lediglich bei ionischen Kettenträgern vorstellbar; von den beiden Möglichkeiten (kationische oder anionische Kettenträger) kommt auf Grund der Negativierung der Vinylgruppe im NVC hier nur erstere in Frage. Der Charakter einer Polymerisation ohne Abbruchreaktion bleibt solange gewahrt, bis es

über Nebenreaktionen zur Ausbildung einer Verfärbung im Reaktionssystem kommt; diese gefärbte Substanz vermag schließlich die Polymerisation zu verlangsamen bzw. überhaupt zum Stillstand zu bringen.

3. Tetrabromkohlenstoff ist bekanntlich bei der radikalischen Polymerisation ein guter Kettenüberträger; seine Übertragungskonstante in der *NVC*-Polymerisation dürfte bei etwa 50 liegen (s. auch ⁸).

Demgemäß sollte eine Erhöhung der CBr_4 -Konzentration zu einer drastischen Herabsetzung des Polymerisationsgrades bzw. der Viskositätszahl des entstehenden Polymeren führen. Außerdem tritt bei der radikalischen Polymerisation in Gegenwart von CBr_4 stets ein nennenswerter Einbau von Brom in das Polymere auf. Tatsächlich erfolgt aber eine leichte Zunahme der $[\eta]$ -Werte mit steigender CBr_4 -Konzentration; überhaupt haben die $[\eta]$ -Werte die für eine kationische *NVC*-Polymerisation charakteristische Größenordnung. Ein Bromeinbau in das Polymere wurde erst dann beobachtet, wenn die Polymerisation, bedingt durch die Störreaktion, zum Stillstand gekommen war und die Bestrahlung weiter fortgesetzt wurde.

4. Copolymerisationsexperimente mit Styrol als Comonomerem führen bei der lichtinduzierten Polymerisation in Gegenwart von CBr_4 zu einem Polymeren, das — wie es für die kationische Bildungsweise eines solchen Copolymeren charakteristisch ist — überwiegend aus *NVC*-Einheiten aufgebaut ist⁹; in ein nach radikalischem Mechanismus entstandenes Copolymeres sollte bevorzugt Styrol eingebaut werden¹⁰.

5. In Übereinstimmung mit einem kationischen Polymerisationsmechanismus ist nach Ausfällung des bei der lichtinduzierten Polymerisation entstandenen Polymeren aus dem Reaktionsansatz durch Methanol Säure in den Filtraten nachzuweisen (je nach den Reaktionsbedingungen bis zu $\approx 10^{-2}$ Mol/l). Ebenso gelingt ein Nachweis der Säure, wenn die vorbestrahlten benzol. CBr_4 -Lösungen mit Wasser extrahiert werden ($\approx 10^{-3}$ Mol/l).

Aus dem vorliegenden experimentellen Material, insbesondere der polymerisationsanregenden Wirkung vorbestrahlter CBr_4 -Lösungen, geht eindeutig hervor, daß in diesem Fall Zerfallsprodukte des CBr_4 für den Polymerisationsstart verantwortlich sein müssen. Es liegt nahe, auch für den Fall der lichtinduzierten Polymerisation im System *NVC*— CBr_4 von dieser Vorstellung auszugehen. Um eine Diskussionsbasis zu besitzen,

⁸ J. W. Breitenbach, H. F. Kauffmann und O. F. Olaj, Mh. Chem. **102**, 385 (1971).

⁹ J. W. Breitenbach, O. F. Olaj und H. F. Kauffmann, bisher unveröffentlichte Arbeiten.

¹⁰ T. Alfrey, Jr., und S. L. Kapur, J. Polymer Sci. **4**, 215 (1949); R. Hart, Makromol. Chem. **47**, 143 (1961).

wurde die polymerisationsanregende Wirkung der möglichen stabilen Zersetzungsprodukte des CBr_4 (HBr und Br_2) quantit. bestimmt und im Hinblick auf das vorliegende exper. Material für das System $\text{NVC}-\text{CCl}_4$ auch noch durch entsprechende Untersuchungen mit HCl

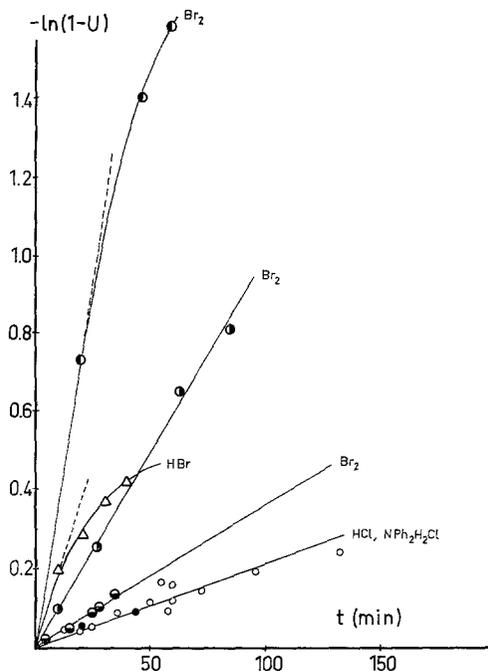


Abb. 7. Zeit—Umsatz-Kurven für die Polymerisation von NVC ($1,05m$ in Benzol) bei Anregung durch \circ $2,4 \cdot 10^{-3}$ Mol/l HCl , \bullet $2,4 \cdot 10^{-3}$ Mol/l Diphenylaminhydrochlorid ($\text{NPh}_2\text{H}_2\text{Cl}$), \triangle $2,4 \cdot 10^{-3}$ Mol/l HBr , \ominus $2,5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l Br_2 , \odot $0,7 \cdot 10^{-3}$ Mol/l Br_2 , \ominus $0,25 \cdot 10^{-3}$ Mol/l Br_2 in der Auftragung für eine Reaktion 1. Ordnung bezüglich des Monomeren. $T = 30^\circ \text{C}$

als Starter ergänzt. Eine Auswahl der dabei erhaltenen Zeit—Umsatz-Kurven ist in Abb. 7 in Form von Auftragungen gemäß einer Reaktion 1. Ordnung bezüglich des Monomeren dargestellt. Dabei handelte es sich in allen drei Fällen zumindest im Anfangsstadium um eine Polymerisation ohne Abbruchsreaktion.

Nimmt man an, daß die Geschwindigkeit der durch diese aciden oder pseudoaciden Agentien (A) angeregten kationischen Polymerisation die Gesetzmäßigkeit

$$\frac{-d[M]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [M] \quad (1)$$

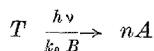
erfüllt, so nimmt k ($l \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Min.}^{-1}$) Werte von 7,5 (HBr), 0,9 (HCl) bzw. 15 (Br_2) an. Die in den einzelnen Fällen beobachteten Polymerisationsgeschwindigkeiten entsprechen somit größenordnungsmäßig den in diesen Systemen aufgefundenen Säurekonzentrationen.

Kinetischer Ansatz

Ein Ansatz zur Beschreibung der Polymerisationskinetik in den untersuchten Systemen muß außer den bereits in den vorherigen Abschnitten angeführten Punkten auch noch dem Umstand Rechnung tragen, daß sich die durch vorbestrahlte CBr_4 -Lösungen erzielbaren Polymerisationsgeschwindigkeiten durch Lichtzutritt um ein Vielfaches steigern lassen (d. h., die Polymerisationsgeschwindigkeit bei direkter Bestrahlung des Systems $\text{NVC} + \text{CBr}_4$ so deutlich höher liegt als bei der indirekten Polymerisationsanregung durch vorbestrahlte CBr_4 -Lösungen). Dies setzt eine Wechselwirkung zwischen dem Tetrahalogenmethan und NVC voraus, die dazu führt, daß das NVC -Molekül, das im fraglichen Spektralbereich den weitaus größten Beitrag zur Gesamt-Extinktion des Systems leistet, in der Lage sein muß, die durch Lichtquantenabsorption aufgenommene Energie dem CBr_4 -Zerfall zur Verfügung zu stellen. Dies steht im Widerspruch zu den Anschauungen *Ellingers*⁵, der die Existenz jeder Wechselwirkung in Abrede stellt und eine direkte Photolyse (des CCl_4) annimmt. Hierdurch wären aber die in dieser Arbeit erhaltenen Befunde nicht erklärbar. Außerdem bewirkt der Zusatz von CBr_4 (oder auch CCl_4) zu NVC -Lösungen eine Erhöhung der Extinktion, die weit über die „Eigenextinktion“ des Tetrahalogenmethans (gemessen in Abwesenheit von NVC) hinausgeht. Dies weist auf eine beträchtliche Komplexbildung zwischen NVC und dem Kohlenstofftetrahalogenid hin. Die zur Vermeidung von Störeffekten durch Polymerisation mit N-Äthylcarbazol (an Stelle von NVC) durchgeführten Extinktionsmessungen, die nach der Methode von *Ketelaar*¹¹ ausgewertet wurden, ergaben Komplexbildungskonstanten der Größe 0,13 (l/Mol) für N-Äthylcarbazol— CBr_4 bzw. 0,09 (l/Mol) für N-Äthylcarbazol— CCl_4 (25°C). Auf Grund des qualitativen spektroskopischen Verhaltens von NVC —Tetrahalogenmethan-Lösungen ist anzunehmen, daß zwischen diesen beiden Komponenten zumindest eine gleich weitgehende Komplexbildung vorliegt. Die Existenz eines solchen Komplexes, der einen höheren Extinktionskoeffizienten besitzt als seine unkomplexierten Komponenten, steigert die Wahrscheinlichkeit, daß die durch Photonenabsorption aufgenommene Energie schließlich teilweise zur Zersetzung des Tetrahalogenmethans Anlaß gibt.

Diese Überlegungen führen zu folgendem Reaktionsschema:

1. a) Bildung acider Partikel A aus dem Tetrahalogenmethan T unter Lichteinfluß bei Beleuchtungsstärke B während der Vorbestrahlungsdauer τ (bei den aciden Partikeln A handelt es sich hier mit ziemlicher Sicherheit um Bromwasserstoff; das Auftreten von Brom konnte in diesen Systemen nie beobachtet werden), ggf. unter Beteiligung des Lösungsmittels als H-Donator.

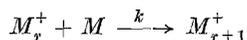


¹¹ J. A. A. *Ketelaar*, C. v. d. *Stolpe*, A. *Goudsmit* und W. *Dzucibas*, Rec. Trav. Chim. **71**, 1104 (1952).

b) Bildung von kationischen Ketten M^+ bei Zugabe des Monomeren



c) Kationisches Kettenwachstum (Polymerisation)



Daraus ergeben sich folgende Beziehungen für die Reaktionsgeschwindigkeiten:

$$\frac{d[A]}{dt} = -n \cdot \frac{d[T]}{dt} = n \cdot k_0 \cdot B \cdot [T];$$

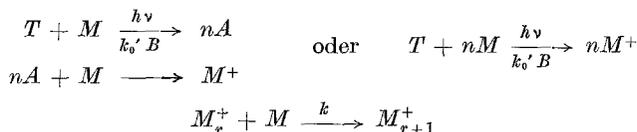
$$[A]_\tau = n ([T]_0 - [T]_\tau) = n [T]_0 \cdot (1 - e^{-k_0 B \tau}) \quad (2)$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = k \cdot [M] \cdot [A]_\tau$$

$$-\ln(1 - U) = k \cdot [A]_\tau \cdot t = k \cdot n \cdot [T]_0 (1 - e^{-k_0 B \tau}) \cdot t \quad (3)$$

(U = Monomerumsatz in Bruchteilen)

2. Polymerisation durch Bestrahlung der Monomerenlösung in Gegenwart von Tetrabromkohlenstoff:



Für die Aufstellung der Beziehungen für die Reaktionsgeschwindigkeiten ist hier zu berücksichtigen, daß die Absorption des Lichts der kinetisch wirksamen Wellenlängen zumindest bei Monomerkonzentrationen > 1 Mol/l durch das Reaktionssystem praktisch quantitativ verfolgt, so daß die Zahl der vom System pro Zeiteinheit aufgenommenen Lichtquanten und damit auch die Geschwindigkeit der Bildung acider Partikel aus dem Tetrahalogenmethan von der Monomerkonzentration unabhängig ist. Unter dieser Voraussetzung erhält man:

$$\frac{d[A]}{dt} = -n \frac{d[T]}{dt} = n \cdot k_0' \cdot B \cdot [T];$$

$$[A] = n([T]_0 - [T]) = n[T]_0(1 - e^{-k_0' B t}) \quad (4)$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = k \cdot [M] \cdot [A];$$

$$-\ln(1 - U) = k \cdot n [T]_0 k_0' B \frac{t^2}{2} - k \cdot n \cdot [T]_0 (k_0' B)^2 \frac{t^3}{6} \dots \quad (5)$$

Für den Fall 1 kann die Gestalt der Zeit—Umsatz-Kurven bei der kationischen Polymerisation von NVC (linearer Zusammenhang zwischen

— $\ln [1 - U]$ und t) bis zu Umsätzen von mindestens 50% als gesichert angesehen werden, sofern es nicht zu Störungen durch die bereits erwähnte Bildung einer gefärbten Substanz kommt (s. a. Abb. 7). Zur Überprüfung der geforderten Abhängigkeit von der Vorbestrahlungszeit reicht das im Rahmen dieser Arbeit gesammelte Material nicht aus; sie bleibt einer gesonderten Arbeit vorbehalten¹².

Überprüfung des kinetischen Ansatzes

Bei den Zeit—Umsatz-Kurven für die lichtinduzierte Polymerisation von *NVC* in Gegenwart von CBr_4 sind die Meßpunkte bei kleinen Umsätzen ($< 5\%$) wegen der unvermeidlichen Anwesenheit von Poly-

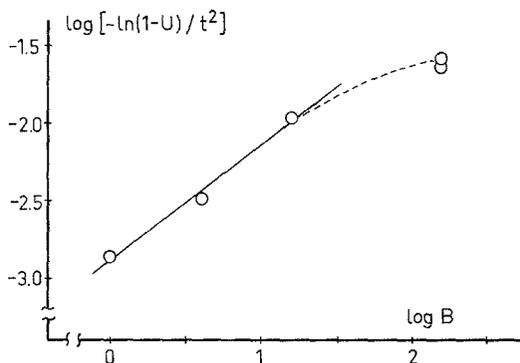


Abb. 8. Doppeltlogarithmische Auftragung von $[-\ln(1-U)]/t^2$ gegen die Beleuchtungsstärke B . Exper. Angaben wie für Abb. 1

merem aus der Blindpolymerisation vor Einschaltung der Lichtquelle mit verhältnismäßig großen relativen Fehlern behaftet; zudem sind sie für den beobachteten sigmoiden Verlauf der Zeit—Umsatz-Kurven nicht typisch. Bei höheren Umsätzen ($> 25\%$) kann die Polymerisation wegen der meist extrem hohen Momentangeschwindigkeiten nicht mehr isotherm geführt werden, so daß die Polymerisationsgeschwindigkeiten bzw. -umsätze in diesem Bereich ebenfalls nicht mehr verlässlich meßbar sind und eine Rückextrapolation auf Anfangsverhältnisse nach Abbruch der Reihenentwicklung durch eine linearisierte Form der Gl. (5)

$$[-\ln(1-U)]/t^2 = a + b \cdot t \quad (a, b = \text{const.}) \quad (6)$$

nicht möglich ist. Dazu kommt noch, daß die bei höheren Umsätzen auftretende, bereits erwähnte Bildung einer gefärbten, polymerisationsverzögernd bzw. -inhibierend wirkenden Substanz, die im Reaktionsschema unberücksichtigt geblieben ist, zu weiteren Komplikationen in

¹² J. W. Breitenbach, O. F. Olaj und H. F. Kauffmann, in Vorbereitung.

diesem Umsatzbereich führt. Aus diesem Grund sind lediglich die im Umsatzbereich von 5—25% erhaltenen Ergebnisse für alle weiteren Diskussionen verwendbar. Sofern in diesem Gebiet bei einer Zeit—Umsatz-Kurve mehrere Meßpunkte vorliegen, ist für diese innerhalb der Fehlergrenzen der Ausdruck $[-\ln(1-U)]/t^2$ tatsächlich konstant. Derartige $[-\ln(1-U)]/t^2$ -Werte, die gemäß Gl. (5) ungefähr dem Ausdruck $kn [T]_0 k_0' B/2$ entsprechen, zeigen die in den Abb. 8—10 in doppelt-logarithmischer Form dargestellten Abhängigkeiten von den Parametern

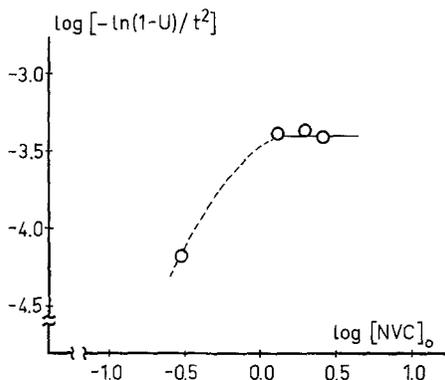


Abb. 9. Doppeltlogarithmische Auftragung von $[-\ln(1-U)]/t^2$ gegen die Ausgangsmonomerkonzentration. $[CBr_4] = 0,015 \text{ Mol/l}$ in Benzol, diffuses Glühlampenlicht konstanter Beleuchtungsstärke, 25° C , Ampullenversuche

Beleuchtungsstärke B , CBr_4 -Konzentration $[T]_0$ und der in Einzelversuchen bestimmten Abhängigkeit von der NVC -Konzentration $[M]$. Dabei zeigt sich, daß sich in den ersten beiden Fällen näherungsweise Gerade mit der Steigung 1 ergeben (0,75 bzw. 1,1), so daß man das aufgestellte kinetische Konzept in dieser Hinsicht angesichts der vorhin gemachten Einschränkungen im wesentlichen als erfüllt betrachten kann*. Etwas komplizierter liegen die Verhältnisse bezüglich der Abhängigkeit von der (Ausgangs-) Monomerkonzentration $[M]_0$, doch besteht auch hier Übereinstimmung mit den kinetischen Ansätzen: Bei höheren Monomerkonzentrationen ist entsprechend den Forderungen

* Die gegenüber den Erwartungen etwas zu niedrige Ordnung bezüglich der Beleuchtungsstärke B , die besonders bei Berücksichtigung des Ergebnisses bei der höchsten Beleuchtungsstärke zum Vorschein kommt, hängt vermutlich mit einer sekundären, zusätzlich verlaufenden Bildung acider Partikel zusammen, wie sie bereits kurz beschrieben wurde⁸. Diese verläuft über freie Radikale und ist demgemäß von niedrigerer Ordnung bezüglich der Beleuchtungsstärke. Sie ist vermutlich auch für die etwas gegenüber 1 erhöhte Ordnung bezüglich der CBr_4 -Konzentration verantwortlich.

der Gl. (5) $[-\ln(1-U)]/t^2$ unabhängig von $[M]_0$. Der beobachtete Abfall bei kleinen Monomerkonzentrationen steht zweifelsohne mit der Tatsache in Zusammenhang, daß es hier nicht mehr zu einer quantitativen Absorption der kinetisch wirksamen Lichtquanten im Reaktionssystem kommt. Ausgangs- und Momentanmonomerkonzentration besitzen dann einen ausgeprägten Einfluß auf die Geschwindigkeit der Bildung von A , so daß in diesem Konzentrationsbereich zwangsläufig eine Abhängigkeit von der Monomerkonzentration auftreten muß.

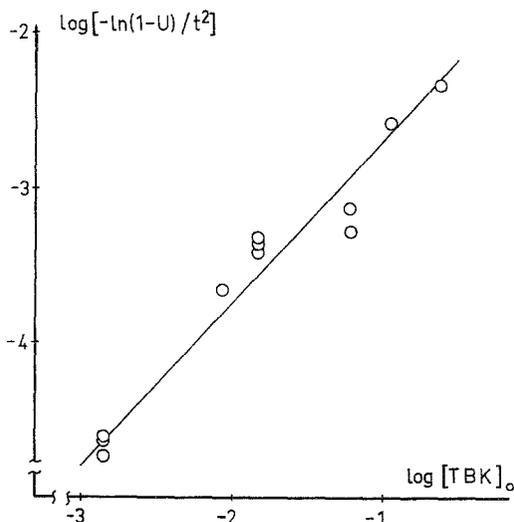


Abb. 10. Doppeltlogarithmische Auftragung von $[-\ln(1-U)]/t^2$ gegen die CBr_4 -Ausgangskonzentration $[TBK]_0$. Exper. Angaben wie für Abb. 4

Während also das aufgestellte Konzept bezüglich der generellen Wirkungsweise des CBr_4 bei der lichtinduzierten Polymerisation durch polymerisationskinetische Messungen in großen Zügen seine Bestätigung erfahren hat und sich — wie aus den vorliegenden Daten hervorgeht — im wesentlichen auch auf den analogen Tetrachlorkohlenstoff übertragen lassen dürfte, sind über die Natur der primären aciden Produkte noch einige Bemerkungen angebracht. Wie schon erwähnt, läßt sich die kationische Polymerisation von NVC auch durch Brom anregen. Zwar kommt atomares oder molekulares Brom als startende Species bei der Polymerisation mittels vorbestrahlter CBr_4 -Lösungen nicht in Betracht, da sich in diesen am Ende der Bestrahlung niemals Brom, sondern lediglich Säure nachweisen ließ, doch können diese Überlegungen nicht mit voller Sicherheit auf die direkte lichtinduzierte Polymerisation in

Gegenwart von CBr_4 und NVC übertragen werden. Zwar konnte auch in diesen Fällen niemals Brom nachgewiesen werden, doch stellt dies keinen schlüssigen Beweis gegen intermediär gebildetes atomares oder molekulares Brom als eigentliche aktive Species dar, da Brom äußerst rasch von NVC -haltigen benzol. Lösungen verbraucht wird. Zudem erscheinen Schlußfolgerungen von den Polymerisationsgeschwindigkeiten auf die Natur der startenden Species bei kationischen Polymerisationen ohne Abbruchsreaktion prinzipiell schwierig zu sein. Wird nämlich — wie in dem durch die vorliegenden Ergebnisse indirekt bestätigten Schema — vorausgesetzt, daß die Umwandlung der aciden Partikel A in kationische Ketten M^+ rasch und quantitativ erfolgt, so wird das weitere Schicksal der Ketten lediglich durch die Natur der Gegenionen bestimmt. Diese Überlegung wird beispielsweise noch dadurch gestützt, daß beim Start der NVC -Polymerisation durch Diphenylaminhydrochlorid, die ebenfalls ohne Abbruch verläuft, dieselbe formale Bruttogeschwindigkeitskonstante für die Polymerisation erhalten wurde wie bei Polymerisationsanregung durch benzol. HCl -Lösungen*.

In diesem Zusammenhang gewinnt der experimentelle Befund besondere Bedeutung, daß die auf ein Mol Brom bezogene formale Geschwindigkeitskonstante der Bruttopolymerisationsreaktion (k) bei der durch Brom gestarteten kationischen Polymerisation von NVC ziemlich genau doppelt so groß ist ($15\text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Min.}^{-1}$) wie k bei der durch HBr angeregten Polymerisation ($7,5\text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Min.}^{-1}$). Da es sich in beiden Fällen um dasselbe Gegenion handeln muß, ergibt sich daraus zwangsläufig, daß molekulares Brom zur Bildung von zwei wachsenden kationischen Ketten führen muß.

Somit kommen — sollte Brom der eigentliche Starter sein — nur solche Primärreaktionen in Frage, die tatsächlich diese Bedingung zu erfüllen in der Lage sind. Eine Substitution am aromatischen System des NVC , die nur zur Bildung von einem Mol HBr pro Mol Br_2 führt, läßt sich demnach als Primärreaktion ausschließen. Weitergehende Schlüsse lassen sich wahrscheinlich aus gezielten Untersuchungen, z. B. über die Kinetik der Säurebildung bei der Photolyse des CBr_4 in benzol. Lösung, die Kinetik der Säurebildung und deren Wellenlängenabhängigkeit im Polymerisationssystem $\text{NVC}-\text{CBr}_4$ und $\text{NVC}-\text{Tetrachlorkohlenstoff}^{12}$, sowie die Bromierung von NVC^{13} , ziehen. Über diese Arbeiten wird in Kürze berichtet werden.

* Der niedrige Wert der formalen Wachstumskonstante k für Cl^- -Gegenionen (verglichen mit Br^-) ist daher auch mitverantwortlich für die verhältnismäßig niedrigen Reaktionsgeschwindigkeiten im System $\text{NVC}-\text{CCl}_4$ -Licht (im Vergleich zu $\text{NVC}-\text{CBr}_4$ -Licht).

¹³ J. W. Breitenbach und J. Polaczek, Mh. Chem. **102**, 711 (1971).