

Die anodisch angeregte kationische Polymerisation von Isobutylvinyläther

Von

Johann Wolfgang Breitenbach, F. Sommer* und G. Unger

Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, Österreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 23. September 1975)

The Anodically Initiated Cationic Polymerization of Isobutyl Vinyl Ether

At low current intensities with tetraethylammonium perchlorate as supporting electrolyte a stationary cationic polymerization of isobutyl vinyl ether in an acetonitrile—diisopropyl ether solvent is obtained at the platinum anode. The electrochemical and kinetic characteristics of the system are determined. An influence of water is found. The molecular weight of the polymer is mainly given by chain transfer to the monomer.

Die anodisch angeregte, kationische Polymerisation von Isobutylvinyläther (*IBVE*) wurde schon vor längerer Zeit beschrieben^{1, 2}. Mit Tetraäthylammoniumperchlorat als Grundelektrolyt in Acetonitril ist das Monomere selbst am Elektrodenvorgang beteiligt³. Das Halbstufenpotential für die anodische Reaktion des *IBVE* an einer rotierenden Platinelektrode liegt bei + 2,1 V (25 °C; gegen Ag/AgCl-Elektrode in Acetonitril, gesätt. mit Benzoldimethylaniliniumchlorid). Die elektrochemische Polymerisation des *IBVE* nimmt, sei es durch zu rasche Wärmeentwicklung, sei es aus kinetischen Gründen, sehr leicht einen instationären Verlauf, wodurch eine einfache kinetische Auswertung unmöglich wird. Typisch für dieses Verhalten sind Versuche mit unverdünntem Monomeren und AgClO₄ als Leitsatz. Silberionen starten zwar schon ohne Anwendung einer elektrischen Potentialdifferenz eine kationische Polymerisation von *IBVE*; doch ist diese sehr langsam gegenüber der anodisch angeregten Polymerisation.

Eine 0,075 molare Lösung von AgClO₄ in *IBVE* polymerisiert bei

* Gegenwärtige Adresse: Semperit AG, A-2514 Traiskirchen.

25 °C mit einer Umsatzgeschwindigkeit von 0,51% pro Stunde; wird durch diese Lösung ein Strom von 0,15 mA geschickt, so sind nach 2 Min. 2% polymerisiert, was einer mehr als hundertfachen Geschwindigkeit entspricht. Das anodisch gebildete Polymere bedeckt nach dieser Zeit die Elektrode vollständig als ein nicht leitender Belag und verhindert einen weiteren Stromdurchgang. Mit höheren Stromstärken (10 mA) kann man trotz des Anodenbelages größere Elektrizitätsmengen durchschicken; das System bleibt dann nicht isotherm, sondern erwärmt sich durch die heftige Polymerisation bis zum Sieden des *IBVE*.

In der vorliegenden Arbeit wird durch Wahl eines geeigneten Lösungsmittels sowie durch Anwendung sehr kleiner Stromstärken ein stationärer Verlauf der Polymerisation erreicht.

Die Anwesenheit kleiner Wassermengen hat einen bedeutenden Einfluß auf die Polymerisation in diesem System. Da ein völliger Wasserausschluß bei den elektrochemischen Versuchen zu experimentellen Komplikationen bei der Umsatzbestimmung führt, wurden die Versuche in dieser Arbeit bei Anwesenheit kleiner, aber wohl definierten Wassermengen durchgeführt.

Experimenteller Teil

Als Lösungsmittel, das einerseits eine genügende Menge des Leitsalzes, Et_4NClO_4 , löst und andererseits bei den gewählten Polymerisationsumsätzen auch den gebildeten Polyisobutylvinyläther noch in homogener Lösung hält, wurde ein Gemisch von Acetonitril und Di-isopropyläther (1:2, V/V) gewählt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden gereinigt, getrocknet und vor der Verwendung über CaH_2 fraktioniert destilliert, der Isobutylvinyläther über Natrium.

Der Wassergehalt der verwendeten Mischungen wurde durch *Karl-Fischer*-titration kontrolliert.

Das Et_4NClO_4 wurde nach einer Vorschrift von *Deno*⁴ aus Et_4NJ (p. A.) mit einem Überschuß an 25proz. $HClO_4$ gewonnen und 2mal aus Äthanol umkristallisiert.

Das verwendete Elektrolysengefäß besaß einen durch ein Diaphragma abgetrennten Kathodenraum. Es war zum Arbeiten und zur Probenentnahme unter einem Überdruck trockenen Stickstoffs eingerichtet und der Anodenraum mit einem Magnetührer und einer Temperatureinrichtung ausgestattet. Als Anode diente eine Platinelektrode; als Bezugslektrode eine $Ag/AgCl$ -Elektrode und als Gegenelektrode eine Silberelektrode in $AgNO_3$ -Lösung, beide mit Acetonitril als Lösungsmittel. Das Volumen der Lösung im Anodenraum betrug 70 ml.

Voltammetrische Messungen an der rotierenden Platinelektrode wurden mit dem Electroscan TM 30 (Beckman) durchgeführt. Mit diesem Apparat wurden auch die konstanten Stromstärken für die Elektrolyse erhalten sowie mit einer Drei-Elektrodenschaltung die Elektrodenspannung aufgezeichnet.

Voltammetrie

Zwei typische anodische Voltammogramme für das untersuchte System sind in Abb. 1 wiedergegeben. Die Messungen wurden an einer rotierenden Platinelektrode mit Umdrehungszahlen von 1,58 bis 3,04 Umdrehungen

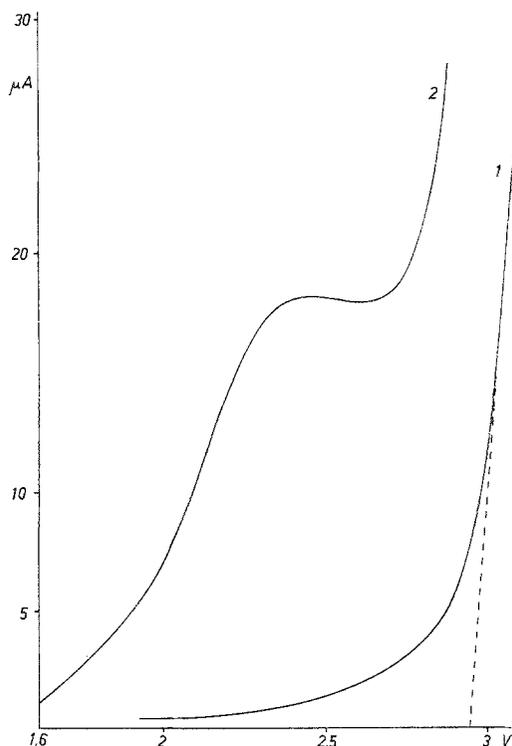


Abb. 1. Anodische Strom-Spannungskurven. Acetonitril-Di-isopropyläther (1 : 2, $V : V$), an rotierender Platinelektrode, 3 Umdrehungen/sec. (1) 0,1 M -Tetraäthylammoniumperchlorat; (2) 0,1 M -Tetraäthylammoniumperchlorat + $2,6 \cdot 10^{-3} M$ -Isobutylvinyläther. Bezugslektrode: $Ag/AgCl$, gesättigt mit Dimethylbenzylaniliniumchlorid

pro Sekunde durchgeführt. Die Leitsalzkonzentration war 0,1 Mol Et_4NClO_4 pro Liter. Die Zersetzungsspannung liegt in reinem Acetonitril und in Acetonitril—Di-isopropyläther (1 : 2) bei + 2,9 V.

Isobutylvinyläther (Konzentration in Acetonitril—Di-isopropyläther (1 : 2) $1,3 \cdot 10^{-3}$ — $6,5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l) gab eine Stufe mit $E_{1/2} = + 2,05$ V. Der Quotient aus Grenzstromstärke und Wurzel aus Drehzahl zeigte keine systematische Abhängigkeit von der Drehzahl, der Grenzstrom nahm mit der Konzentration an Isobutylvinyläther zu, aber bedeutend schwächer als proportional.

Die voltammetrischen Messungen führen zu dem Schluß, daß in dem untersuchten System eine anodische Reaktion des *IBVE* auftritt. Die Störungen des Elektrodenvorganges sind wahrscheinlich durch den auf die Elektrodenreaktion folgenden Polymerisationsprozeß bedingt.

Polymerisationsgeschwindigkeit und Stromstärke

Lösungsmittel: 1 Volumteil Acetonitril, 2 Volumteile Di-isopropyläther entsprechend einem Molverhältnis 1,37 : 1. Konzentration des Monomeren 2,18 Mol/l, Konzentration des Et_4NClO_4 $2,71 \cdot 10^{-2}$ Mol/l. Außerdem enthielten die Elektrolyselösungen $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l H_2O .

Die Spannung der Anode gegen die Bezugs elektrode (Ag/AgCl in gesätt. Lösung von Benzylphenyldimethylammoniumchlorid) lag bei allen Versuchen im Bereich von 2,2 bis 2,7 V.

Tabelle 1. *Anodisch angeregte Polymerisation von Isobutylvinyläther. Variation der Stromstärke*

Stromstärke <i>I</i> , mA	Polymerisationsgeschw., umgesetzte Bruchteile/min (Anfangsgeschwindigkeit)	Faraday/min	Mole Monomeres/min	kinet. Kettenlänge
1,0	0,0175	$6,2 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^3$
0,75	0,0129	$4,7 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^3$
0,50	0,0086	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^3$
0,25	0,0043	$1,55 \cdot 10^{-7}$	$0,66 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^3$
0,10	0,0021	$0,62 \cdot 10^{-7}$	$0,32 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^3$

Tabelle 2. *Anodisch angeregte Polymerisation von Isobutylvinyläther. Variation der Monomerkonzentration. Stromstärke 0,5 mA, Molverhältnis Acetonitril : Di-isopropyläther = 1,37. Elektrolysentemperatur 25°*

Monomerkonz. Mol/l	Anfangsgeschwindigkeit der Polymerisation. Umgesetzte Bruchteile/min	kinetische Kettenlänge
1,09	0,0089	$2,2 \cdot 10^3$
2,18	0,0086	$4,2 \cdot 10^3$
2,73	0,0085	$5,2 \cdot 10^3$
3,48	0,0085	$6,7 \cdot 10^3$

Die Polymerisation begann ohne Induktionsperiode unmittelbar mit Einschalten des Stromes. Im untersuchten Umsatzbereich (bis etwa 10%) war der Umsatz der Elektrolysendauer proportional und die Polymerisation kam mit Abschalten des Stromes zum Stillstand. Die Temperatur bei der Elektrolyse war 25 °C (Tab. 1).

Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist der angewandten Stromstärke direkt proportional. Die kinetische Kettenlänge ist von der Stromstärke unabhängig und die Polymerisation verläuft stationär. Man muß daraus schließen, daß für die wachsenden kationischen Ketten eine Abbruchreaktion vorhanden ist, mit der Ordnung 1 in bezug auf die wachsenden Ketten.

Monomerkonzentration

Der in der Zeiteinheit umgesetzte Bruchteil der Monomeren ist von der Monomerkonzentration unabhängig; die kinetische Kettenlänge (umgesetzte Mole Monomeres pro Faraday) ist der Monomerkonzentration proportional.

Wassereinfluß

Tabelle 3. *Konzentration des Monomeren 2,18 Mol/l. Lösungsmittel Acetonitril: Di-isopropyläther, Molverhältnis 1,37. Stromstärke 0,5 mA, Elektrolysetemperatur 25°, Variation der Wasserkonzentration*

Konz. des H ₂ O Mol/l	umgesetzte Bruchteile Monomeres/min	kinetische Kettenlänge
$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,0056	$2,7 \cdot 10^3$
$0,5 \cdot 10^{-3}$	0,0086	$4,2 \cdot 10^3$
$0,1 \cdot 10^{-3}$	0,019	$9,3 \cdot 10^3$

Das Wasser hat eine deutlich verzögernde Wirkung auf die Polymerisation; bei noch höheren als den hier angewendeten Wasserkonzentrationen traten Induktionsperioden auf, die eine einfache Auswertung der Versuche unmöglich machen.

Molekulargewichte; Viskositätszahlen

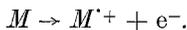
Im Gegensatz zu den hohen kinetischen Kettenlängen sind die mittleren Polymerisationsgrade der erhaltenen Polymeren recht klein. Das stimmt mit der bekannten großen Übertragungswirkung des Monomeren bei der kationischen Polymerisation von *IBVE* überein.

Molekulargewichtsbestimmungen mit Hilfe eines Dampfdruckosmometers ergaben für das Polymere aus dem Versuch mit $i = 1$ mA, $5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l H₂O, 2,18 Mol/l *IBVE* ein Molekulargewicht von 6400, entsprechend einem mittleren Polymerisationsgrad von 64. Die Viskositätszahl dieses Polymeren, gemessen in Toluol bei 20 °C betrug 11,6 ml/g. Die Viskositätszahlen aller in dieser Arbeit erhaltenen Polymeren lagen im Bereich von 8,7 bis 13,4 mit einem ausgeprägten Schwerpunkt bei 11,4 ml/g. Es bestand keine erkennbare systematische Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen.

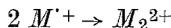
Aus der kinetischen Kettenlänge und dem mittleren Polymerisationsgrad von 64 ergibt sich für die Versuche in Tab. 1 eine mittlere Polymerausbeute von etwa 70 Mol Polymeren pro Faraday.

Diskussion

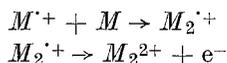
Die anodische Reaktion des *IBVE* führt wahrscheinlich zu Radikalkationen



Diese können sich dimerisieren



oder nach Addition eines Monomeren anodisch ebenfalls zu Di-kationen oxydiert werden.



Die Bildungsgeschwindigkeit der kationischen Zentren wird gleich der angewendeten Stromstärke I in Mol sec⁻¹ angenommen, d. i. I/F (F = Faradaykonstante). Das Reaktionsvolumen beträgt 70 ml; daher die Bildungsgeschwindigkeit in Mol/l sec gleich $\frac{100}{7} (I/F)$.

Die Polymerisation verläuft stationär und nach erster Ordnung in bezug auf die Stromstärke. Die Stationaritätsbedingung ist daher

$$\frac{100}{7} (I/F) = k_t c^+ + k_t' \cdot c^+ \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}$$

wenn man sowohl einen Spontanabbruch als auch einen solchen mit Wasser annimmt. c^+ ist die Konzentration der wachsenden kationischen Ketten.

Die Anfangsumsetzungsgeschwindigkeit der Polymerisation

$$u_p = - \frac{dc_M}{c_M dt}$$

ist dann

$$u_p = k_p c^+ = \frac{100}{7} \frac{k_p}{k_t + k_t' c_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Aus den Umsetzungsgeschwindigkeiten in Tab. 1 und 2 ergibt sich für $c_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \cdot 10^{-4} M$

$$\frac{k_p}{k_t + k_t' c_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,9 \cdot 10^3,$$

identisch mit dem Quotienten aus kinetischer Kettenlänge und Monomerkonzentration.

Mit den Ergebnissen bei variiertem Wasserzusatz läßt sich dieser Ausdruck in zwei Terme aufspalten

$$1/u_p = \frac{7}{100} \left(\frac{F}{I} \right) [(k_t/k_p) + (k_t'/k_p) c_{\text{H}_2\text{O}}]$$

mit

$$k_t/k_p = 2,17 \cdot 10^{-4}$$

und

$$k_t'/k_p = 0,50.$$

Das ergibt, extrapoliert auf ein völlig wasserfreies System, bei 0,5 mA eine Umsetzungsgeschwindigkeit, die innerhalb der Fehlergrenze mit der beim niedrigsten Wassergehalt erhaltenen Geschwindigkeit identisch ist.

Den Zahlenwerten für die kinetischen Größen liegt die Annahme zugrunde, daß die umgesetzten Ladungen quantitativ zur Bildung wachsender Ketten führen; falls das nur für einen Bruchteil α der Fall ist, sind diese Werte noch mit α zu multiplizieren.

Wie schon erwähnt, sind die mittleren Polymerisationsgrade der Polymeren sehr viel kleiner als die kinetischen Kettenlängen. Von dem vollständigen Ausdruck für den mittleren Polymerisationsgrad \bar{P}

$$1/\bar{P} = (k_t/k_p) (1/c_M) + (k_{tr}'/k_p) (c_{\text{H}_2\text{O}}/c_M) + (k_{tr}/k_p)$$

fällt daher nur der letzte Term k_{tr}/k_p , die Übertragungskonstante des Monomeren C_M , ins Gewicht.

Mit $\bar{P} = 64$ ergibt sich $C_M = 0,016$.

Das Auftreten einer Abbruchsreaktion bei der elektrochemischen kationischen Polymerisation von Isobutylvinyläther ist schon von *Funt* und *Blain*⁵ festgestellt worden. *Cerrai, Giusti, Guerra* und *Tricoli*⁶ verwendeten Tetrabutylammoniumtrijodid als elektroaktiven Elektrolyten in 1,2-Dichloräthan; hier trat ebenfalls eine Abbruchsreaktion auf.

Mengoli und *Vidotto*⁷ haben einen stationären Verlauf bei der anodisch angeregten kationischen Polymerisation von n-Butylvinyläther mit Natriumtetraphenylborat als Leitsalz gefunden.

Unsere Ergebnisse zeigen, daß unter geeigneten Versuchsbedingungen auch mit Perchlorat als Gegenion ein gut reproduzierbarer stationärer Polymerisationsverlauf für Isobutylvinyläther erreicht werden kann.

Literatur

- ¹ *J. W. Breitenbach, Ch. Srna* und *O. F. Olaj*, Makromol. Chem. **42**, 171 (1960).
- ² *J. W. Breitenbach* und *Ch. Srna*, Pure Appl. Chem. **4**, 245 (1962).
- ³ *F. Sommer* und *J. W. Breitenbach*, IUPAC Internat. Symp. Macromol. Chem. Budapest (1969), Vol. I, 257.

- ⁴ *N. C. Deno* und *H. E. Berkheimer*, *J. Org. Chem.* **28**, 2143 (1963).
⁵ *B. L. Funt* und *T. J. Blain*, *J. Polymer Sci. A* **1**, **9**, 115 (1971).
⁶ *P. Cerrai*, *P. Giusti*, *G. Guerra* und *M. Tricoli*, *Europ. Polym. J.* **11**, 101 (1975).
⁷ *G. Mengoli* und *G. Vidotto*, *Europ. Polym. J.* **8**, 671 (1972).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. J. W. Breitenbach
Institut für Physikalische Chemie
Universität Wien
Währinger Straße 42
A-1090 Wien
Österreich