

## Untersuchung des Zerfalls verschiedener Azoinitiatoren in Lösung

Dietrich Braun\*, Wolfgang Brendlein und Ferdinand Quella

Deutsches Kunststoff-Institut, D-6100 Darmstadt,  
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 23. Juni 1978. Angenommen 27. Oktober 1978)

### *Decomposition of Azo-Initiators in Solution*

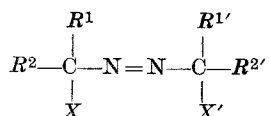
The decomposition of various symmetric and unsymmetric azo-initiators (1,1'-dichloro-1,1'-diphenyl-1,1'-azoethane, 2,2'-dichloro-2,2'-azopropane, 1,1'-dichloro-1,1'-azocyclohexane, 2,2'-diacetoxy-2,2'-azopropane, 1,1'-diacetoxy-1,1'-diphenyl-1,1'-azoethane, 1,1'-diacetoxy-1,1'-azocyclohexane, 2,2'-dipropionyloxy-2,2'-azopropane, 2,2'-dicapronoxy-2,2'-azopropane, 4,4'-dimethyl-1,4'-azobutyrolactone, azoisobutyronitrile, 2-*t*-butylazo-2'-cyanobutan, 2-*t*-butylazo-1'-cyanocyclohexan) in solution was studied in dependence of temperature. Volumetry and differential-scanning-calorimetry (DSC) were used to determine decomposition rates; first order kinetics was found in all cases.

[*Keywords:* Azo-initiators; Decomposition rates; Differential scanning calorimetry (DSC); Volumetry]

### 1. Einleitung

Die zur Auslösung von radikalischen Polymerisationen üblichen nitrilgruppenhaltigen Azoinitiatoren wie Azoisobutyronitril (AIBN) führen bei ihrem Zerfall zu Radikalen und deren Folgeprodukten, die wegen ihrer möglichen Giftigkeit die Verwendbarkeit dieser Initiatoren in manchen Fällen einschränken. Es wurde daher nach Azoinitiatoren gesucht, bei deren Zerfall nicht oder weniger toxische Produkte entstehen.

Präparativ relativ einfach zugänglich sind die symmetrischen oder unsymmetrischen Azoverbindungen des Typs



$R^1, R^2, R^1', R^2' =$  Alkyl- oder Arylsubstituenten;  $X, X' =$  Halogen, Acetat, Nitril u. a.

Dabei hängt die Temperatur des Zerfallsbeginns entweder von der Art und Sperrigkeit der Kohlenstoffsubstituenten oder von der Polarisierung der C—N-Bindung durch den Rest  $X$  ab<sup>1</sup>. Solche Verbindungen sind nach bereits bekannten Syntheseverfahren<sup>2,3,4</sup> zugänglich: durch Reaktion von Ketonen mit Hydrazinen zu Ketazinen, die anschließend chloriert und gegebenenfalls weiter umgesetzt werden. Zur Verfolgung des Initiatorzerfalls in Abhängigkeit von der Temperatur wurde die Volumetrie (vgl. z. B.<sup>3a</sup>) und in einigen Fällen die Differential-Scanning-Calorimetrie (DSC)<sup>5</sup> herangezogen.

## 2. Experimenteller Teil

### 2.1. Volumetrische Messungen

Die volumetrischen Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen in der in Abb. 1 dargestellten Apparatur durchgeführt. In die Vorlage (8) wurden 50 ml Lösungsmittel gefüllt und auf die Meßtemperatur aufgeheizt. Die Temperaturregelung erfolgte über das Thermoelement (4), wobei über einen zweiten Ausgang die Temperatur auf einem Schreiber registriert wurde; eine weitere Temperaturkontrolle erfolgte über das Thermometer (5). Die Abweichung von der Meßtemperatur betrug bei hohen Temperaturen  $\pm 0,3$  K, unter 100 °C war sie geringer.

Nachdem der Gasraum über der Flüssigkeit mehrfach evakuiert und mit Stickstoff gefüllt worden war, wurden 2—4 ml Initiatorlösung (etwa 300 mg pro 10 ml Lösungsmittel) über den Einlaß (7) eingespritzt. Die Lösung wurde mittels Magnetrührer turbulent gerührt, wobei zur besseren Durchmischung an den Gefäßwänden tangentielle Wirbelrippen angebracht waren. Über die Gasbürette (2) wurde die Stickstoffentwicklung verfolgt; dazu wurde die Hg-Säule auf das Außendruckniveau (3) eingestellt.

Zur Auswertung der Versuche wurde ein Rechenprogramm verwendet, das eine vorgegebene Funktion, in diesem Fall immer ein Zerfallsgesetz erster Ordnung, optimal an die Meßwerte anpaßt. Das zugrundegelegte Gesetz lautet:

$$\frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V_t} = \exp(V_0 + k_z t) \quad (1)$$

Dabei bedeutet:

$V_{\infty} =$  Endvolumen (ml)

$V_t =$  Volumen zur Zeit  $t$  (ml)

$V_0 =$  Volumen zu Beginn der Reaktion (ml)

$k_z =$  Zerfallsgeschwindigkeitskonstante ( $\text{min}^{-1}$ )

$t =$  Zerfallszeit (min).

Die Anpassung der Meßwerte erfolgte an die umgeformte Gl. 1:

$$V_t = V_{\infty} (1 - \exp(-(V_0 + k_z t))) \quad (2)$$

Mit Hilfe des Rechenprogramms wurden die Variablen  $V_0$  und  $k_z$  sowie der Faktor  $V_{\infty}$  optimiert. Da sich die eingespritzte Initiatorlösung anfänglich

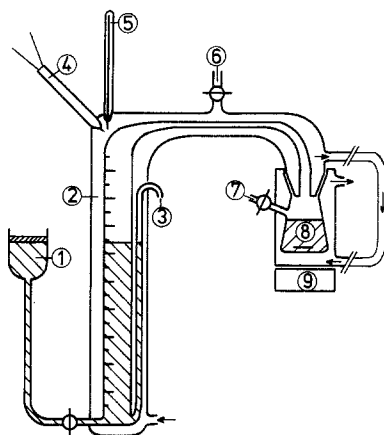


Abb. 1. Prinzipskizze der Meßapparatur: 1 Hg-Vorratsgefäß, 2 Gasbürette, 3 Auslaß gegen Außendruck, 4 Pt-Widerstandsthermoelement zum Messen und Regeln, 5 Thermometer, 6 Entlüftung, 7 Einspritzöffnung, 8 Vorlage, 9 Magnetführer,  $\rightleftharpoons$  Zu- bzw. Ablauf vom Thermostaten

Tabelle 1. Versuchsauswertung des Zerfalls von 1,1'-Dichlor-1,1'-azocyclohexan bei 190°C in  $\alpha$ -Methylnaphthalin

Nr.	Zeit. (min)	gemessenes Volumen (ml)	angepaßtes Volumen (ml)	Abweichung zwischen gemessenem und angepaßtem Volumen (%)
1	10,00	9,100	9,079	-0,230
2	12,00	10,300	10,158	-1,38
3	15,00	11,400	11,472	0,632
4	17,00	12,000	12,182	1,52
5	20,00	13,000	13,047	0,362
6	26,00	14,200	14,244	0,311
7	30,00	14,800	14,766	-0,227
8	35,00	15,300	15,216	-0,552
9	40,00	15,700	15,511	-1,20
10	45,00	15,800	15,706	-0,596
11	50,00	15,900	15,834	-0,415
12	60,00	16,000	15,974	-0,164
13	75,00	15,900	16,050	0,945
14	140,00	15,900	16,081	1,14
15	250,00	16,100	16,081	-0,120

noch ausdehnt, ist  $V_0$  in jedem Versuch verschieden. Für die Berechnung wurden nur die nach Reaktionszeiten von über 10 min erhaltenen Meßwerte verwendet. Die Auswertung ist am Beispiel des Zerfalls von 1,1'-Dichlor-1,1'-azocyclohexan gezeigt (Tab.1). Mit den Werten aus Tab.1 lieferte das Programm folgende Resultate:

$$V_0 = -0,0049 \text{ ml}, V_\infty = 16,08 \text{ ml}, k_z = 0,0836 \text{ min}^{-1}.$$

## 2.2. DSC-Messungen

Die Differential-Scanning-Calorimetrie (DSC) wurde mit einem DSC-2-Gerät der Firma Perkin-Elmer durchgeführt. Die Temperaturskala wurde mit Indium überprüft; die Reproduzierbarkeit war genauer als 0,1 K. 1 bis 2 mg der Proben wurden in druckdichte Pfännchen eingewogen, das Lösungsmittel (etwa 10 mg Benzoessäurebenzylester) wurde mit Hilfe einer Spritze zudosiert, und die Pfännchen wurden dann dicht verschlossen. Als Schutzgas wurde Argon verwendet.

Über einen an das Gerät angeschlossenen Rechner wurden die Peakflächen integriert und auf einem Plotter gezeichnet. Aus den Plotterzeichnungen wurde die Zerfallsgeschwindigkeitskonstante bei verschiedenen Temperaturen durch Ausschneiden und Wiegen der einzelnen Abschnitte bestimmt.

## 2.3. Substanzen

### 2.3.1. Lösungsmittel

Toluol wurde auf die übliche Weise gereinigt, Benzoessäurebenzylester wurde über  $P_2O_5$  getrocknet und im Vakuum fraktioniert destilliert.  $\alpha$ -Methylnaphthalin wurde über Natrium getrocknet und dann destilliert.

### 2.3.2. Azoverbindungen

1,1'-Diacetoxy-1,1'-azocyclohexan (AC), 2,2'-Diacetoxy-2,2'-azopropan (AP), 4,4'-Dimethyl-4,4'-azobutyrolacton (VL), 2-*t*-Butylazo-2'-cyanobutan (LUAZO 82) und 2-*t*-Butylazo-1'-cyanocyclohexan (LUAZO 96) wurden freundlicherweise von der Firma Luperox GmbH, Günzburg, zur Verfügung gestellt. Die Reinheit dieser Verbindungen wurde überprüft: C,H,N-Analysen lagen in ausgezeichneter Übereinstimmung zu den berechneten Werten; Schmp. stimmen mit der Literatur überein (AC: 95°<sup>3a</sup>, AP: 103°<sup>3b</sup>; eigene Werte: AC: 95°, AP: 103—104°, VL: 168°, LUAZO 96: 33°C).

Azoisobutyronitril (AIBN) wurde aus Ethanol umkristallisiert. Die Dichlorazoverbindungen wurden nach Angaben von Benzing<sup>3</sup> bzw. Duismann et al.<sup>2</sup> aus den entsprechenden Ketazinen hergestellt und aus Petrolether umkristallisiert:

1,1'-Dichlor-1,1'-diphenyl-1,1'-azoethan: Schmp. 121°C, Lit. 123°C<sup>2</sup>.

1,1'-Dichlor-1,1'-azocyclohexan: Schmp. 63—64°C, Lit. 64 und 66°C (vgl.<sup>3a</sup>).

2,2'-Dichlor-2,2'-azopropan: Schmp. 59°C, Lit. 59 und 62°C vgl.<sup>3a</sup>).

1,1'-Diacetoxy-1,1'-diphenyl-1,1'-azoethan (DDA): Entsprechend<sup>3a</sup>: 18,1 g (0,22 mol) Natriumacetat werden in 150 ml wasserfreiem Eisessig mit einer Lösung von 17 g (0,055 mol) 1,1'-Dichlor-1,1'-diphenyl-1,1'-azoethan in 50 ml wasserfreiem Eisessig versetzt. Die Lösung trübt sich durch Abscheiden von NaCl. Nach 6 h bei Raumtemperatur gießt man in 1 Liter Wasser und saugt nach 30 min die abgeschiedenen Kristalle ab. Ausb. 10,2 g (52,4% d. Th.);

Schmp. 114—115 °C nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol, Lit. 109—110 °C<sup>3b</sup>.

$C_{20}H_{22}N_2O_4$  (M = 354). Ber. C 67,80, H 6,21, N 7,91.  
Gef. C 67,60, H 6,03, N 7,91.

UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ); 358 nm (41).

2,2-Dicapronoxy-2,2'-azopropan: 1,2 g (5 mmol) 2,2'-Dichlor-2,2'-azopropan und 1,52 g (5,2 mmol)  $Ag_2O$  werden in 30 ml wasserfreier Capronsäure 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Die unlöslichen Anteile werden abfiltriert und mit etwas Capronsäure gewaschen. Danach gießt man das Filtrat in 100 ml Wasser und setzt unter Rühren verd. Ammoniaklösung zu, bis sich die Capronsäure vollständig gelöst hat. Dabei fällt 2,2'-Dicapronoxy-2,2'-azopropan aus. Ausb. 750 mg (33,4 % d. Th.); Schmp. 49 °C nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol, Lit. 45—56 °C (Ausb. 29 % d. Th.)<sup>3b</sup>.

$C_{18}H_{34}N_2O_4$  (M = 342). Ber. C 63,16, H 9,94, N 8,19.  
Gef. C 62,92, H 10,03, N 7,99.

2,2'-Dipropionoxy-2,2'-azopropan: Die Darstellung erfolgte analog der Vorschrift für 2,2'-Dicapronoxy-2,2'-azopropan. Schmp. 62 °C nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol (Ausb. 30 % d. Th.).

$C_{12}H_{22}N_2O_4$  (M = 258). Ber. C 55,81, H 8,81, N 10,85.  
Gef. C 55,96, H 8,82, N 10,85.

### 2.3.3. Polymerisationen

Die Monomeren wurden vor ihrer Verwendung unter Stickstoff destilliert und anschließend in Polymerisationsröhren polymerisiert. Polystyrol, Polymethylmethacrylat und Polyacrylnitril wurden in Methanol, Polyvinylacetat in Methanol/Wasser (1:1) ausgefällt und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

### 2.3.4. $CO_2$ -Bestimmung

Zur Untersuchung der beim Zerfall von 2,2'-Diacetoxy-2,2'-azopropan gebildeten  $CO_2$ -Menge wurden in einem 100 ml-2 Hals-Kolben 2,3 g (1 mmol) 2,2'-Diacetoxy-2,2'-azopropan in 70 ml  $\alpha$ -Methylnaphthalin in einem Ölbad auf die Versuchstemperatur erwärmt. Durch die Lösung wurde ein schwacher Stickstoffstrom geleitet. Das freigewordene  $CO_2$  wurde in zwei hintereinander geschalteten Waschflaschen mit gesättigter  $Ba(OH)_2$ -Lösung aufgefangen. Es zeigte sich, daß die gesamte  $CO_2$ -Menge schon in der ersten Waschflasche absorbiert worden war. Das ausgefallene  $BaCO_3$  wurde abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

## 3. Ergebnisse und Diskussion

Der Zerfall der meisten Azoverbindungen wurde volumetrisch in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Für die Auswertung der Meßkurven zur Ermittlung der Zerfallsgeschwindigkeitskonstante wurde ein Zerfallsgesetz erster Ordnung zugrundegelegt; die verwendeten Gleichungen sind im experimentellen Teil beschrieben. Bei allen Initiatoren folgte der Zerfall diesem Zeitgesetz. Dementsprechend

ergab auch die *Arrhenius*-Auftragung,  $\ln k_z$  gegen  $T^{-1}$ , Geraden der Form

$$\ln k_z = A - BT^{-1}. \quad (3)$$

Aus den Meßwerten wurden die optimalen Geraden mit dem kleinsten Abstand der Meßwerte berechnet. Der Achsenabschnitt  $A$  ( $T^{-1} \rightarrow 0$ ) und die Steigung  $B = E_A/R$  ( $E_A$  = Aktivierungsenergie,  $R$  = Gaskonstante) sind in Tab. 2 angegeben.

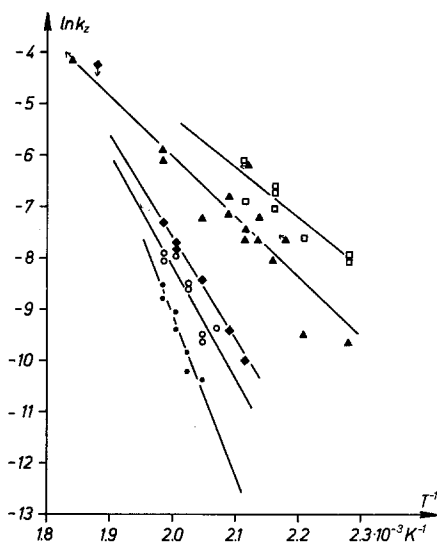


Abb. 2. *Arrhenius*-Auftrag für den Zerfall von verschiedenen Azoverbindungen:  $\square$  1,1'-Dichlor-1,1'-azocyclohexan,  $\blacktriangle$  2,2'-Dichlor-2,2'-azopropan,  $\blacklozenge$  2,2'-Diacetoxy-2,2'-azopropan,  $\circ$  1,1'-Diacetoxy-1,1'-azocyclohexan,  $\bullet$  4,4'-Dimethyl-4,4'-azobutyrolacton; die mit  $\rightarrow$  versehenen Werte sind der Literatur entnommen, siehe Text

### 3.1. Symmetrische Initiatoren mit hoher Zerfallstemperatur ( $T > 150^\circ\text{C}$ )

Da der Zerfall von den Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  abhängt, ist immer dann eine hohe Zerfallstemperatur zu erwarten, wenn ein entstehendes Radikal am  $\alpha$ -C-Atom durch die Reste nur wenig stabilisiert wird und keine sterisch behindernden Effekte auftreten. Die Länge der Alkylsubstituenten beeinflusst die Zerfallstemperatur dabei offensichtlich nur wenig, wie beim Vergleich der beiden Chlorverbindungen 2,2'-Dichlor-2,2'-azopropan und 1,1'-Dichlor-1,1'-azocyclohexan feststellbar ist. Beide besitzen eine ziemlich ähnliche Aktivierungsenergie und Zerfallscharakteristik (Tab. 2, Abb. 2). Die drei Werte von *McGowan et al.*<sup>1</sup> für das 2,2'-Dichlor-2,2'-azopropan liegen teilweise ein wenig höher als

Tabelle 2. Temperaturabhängigkeit des Zerfalls verschiedener Azoinitiatoren in Lösung<sup>a</sup>

Initiator	Lösungs- mittel <sup>b</sup>	Ausgleichsrechnung nach Gl. (3) $E_A = B \cdot R$ (Fußn. c) (kJ mol <sup>-1</sup> )	$T_{10h}$ (Fußn. d) (°C)	Literatur
2,2'-Dichlor- 2,2'-azopropan	a	20,7 111,6 ± 1,25	152	$k_2$ -Werte <sup>1</sup> : vgl. Abb. 2
1,1'-Dichlor- 1,1'-azocyclohexan	a	16,6 90,7 ± 1,25	124	
1,1'-Diacetoxy- 1,1'-azocyclohexan	a	35,3 180,6 ± 8,4	197	
2,2'-Diacetoxy- 2,2'-azopropan	a	34,1 173 ± 3,6	189	$k_2 = 1,46 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (258 °C) <sup>1</sup>
4,4'-Dimethyl- 4,4'-azobutylolacton	b	50,8 249 ± 2,1	212	
AIBN (volume- trisch)	c	30,2 114,9 ± 3,6	63	$E_A = 29,2 - 34,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ (vgl. 5, 6) DSC-Kurve: vgl. 5 und Abb. 5
(DSC-Messungen)	b	33,0 122 ± 8,4	60	
DDA (DSC-Messungen)	b	34,0 125,7 ± 8,4	61	$k_2$ -Werte <sup>1,7</sup> : vgl. Abb. 4
(aus Literatur- werten <sup>1,7</sup> berechnet)		32,5 122,5 ± 4,2	66	
1,1'-Dichlor- 1,1'-azoethan	a	29,8 107,3 ± 8,4	45,5	$k_2$ -Werte <sup>1,4</sup> $E_A = 28,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ (berechnet aus <sup>1,4</sup> )
2,2'-Dicapronoxy- 2,2'-azopropan	a	zeigt bei 150 °C noch keinen merklichen Zerfall		
2,2'-Dipropionoxy- 2,2'-azopropan	a	zeigt bei 150 °C noch keinen merklichen Zerfall		
2,2'-Butylazo-2'- cyanobutan	a	21,6 95,2 ± 0,4	79,5	
2,2'-Butylazo-1'- cyanocyclohexan	a	29,3 126,7 ± 0,4	105,5	

<sup>a</sup> Die angegebenen Daten gelten für den gemessenen Temperaturbereich:  $T_{10h}$  bis etwa 50 °C darüber.

<sup>b</sup> a =  $\alpha$ -Methylinaphthalin, b = Benzoesäurebenzylester, c = Toluol.

<sup>c</sup> Die Fehler sind über die mittlere Abweichung der Meßwerte von den durch Ausgleichsrechnung erhaltenen Mittelwerten berechnet (vgl. exp. Teil).

<sup>d</sup>  $T_{10h}$  = Temperatur, bei der die Halbwertszeit 10 h beträgt.

die hier gefundenen Werte und sind in Abb. 2 eingezeichnet. Für den allgemeinen Einsatz als Hochtemperaturinitiatoren sind diese Verbindungen wenig geeignet, da sie bereits an feuchter Luft langsam hydrolysieren. Stabiler gegen Hydrolyse sind die aus den Chlorverbindungen zugänglichen Derivate wie 2,2'-Diacetoxy-2,2'-azopropan. Sie liegen in ihrer Zerfallstemperatur noch etwas höher als die Chlorverbindungen und besitzen nahezu die doppelte Aktivierungsenergie (vgl. Tab. 2, Abb. 2). Der Wert bei 258 °C von *McGowan et al.*<sup>1</sup> für 2,2'-Diacetoxy-2,2'-azopropan paßt recht gut zu den von uns gefundenen Werten und ist in Abb. 2 angegeben.

Bei der Untersuchung des 2,2'-Diacetoxy-2,2'-azopropans war festgestellt worden, daß beim Erwärmen CO<sub>2</sub> abgespalten wird. Um eine Aussage über die Größenordnung der CO<sub>2</sub>-Abspaltung machen zu können, wurde das CO<sub>2</sub> als BaCO<sub>3</sub> bestimmt. Die Ergebnisse sind nachfolgend gegenübergestellt:

<i>T</i> (°C)	BaCO <sub>3</sub> (mg)	CO <sub>2</sub> (mg)	Zerfallszeit (h)
200	24,2	5,4	0—5
230	25,2 8,4	5,6 1,9	0—0,5 0,5—2,5

Einwaage: 2,3 g (1 mmol) 2,2'-Diacetoxy-2,2'-azopropan.

Würde CO<sub>2</sub> beim Zerfall quantitativ entstehen, so müßten etwa 880 mg gebildet werden. Aus der eingesetzten Substanzmenge und den Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten bei 200 und 230 °C (vgl. Tab. 2) ergibt sich mit einem Zerfallsgesetz erster Ordnung, daß bei 200 °C nach 5 h etwa 75 %, bei 230 °C nach 2,5 h etwa 100 % der Verbindung zerfallen sind. Die CO<sub>2</sub>-Abspaltung stellt daher beim Zerfall dieser Verbindung nur eine Nebenreaktion dar.

Eine Kettenverlängerung des Restes *X* wie beim Übergang von 2,2'-Dipropionoxy- zum 2,2'-Dicapronoxy-2,2'-azoethan bringt offenbar keine wesentliche Erniedrigung der Zerfallsgeschwindigkeit mit sich. Beide Verbindungen zeigen bei 150 °C noch keinen merklichen Zerfall.

Beim 1,1'-Diacetoxy-1,1'-azocyclohexan entspricht die Aktivierungsenergie der des 2,2'-Diacetoxy-2,2'-azopropans; Ähnliches gilt für die zugehörigen Chlorverbindungen.

Die höchste Zerfallstemperatur besitzt das 4,4'-Dimethyl-4,4'-azobutylolacton, für das auch die größte Aktivierungsenergie der



untersuchten Verbindungen bestimmt wurde. Dabei wurde als geeignetes Lösungsmittel nur Benzoesäurebenzylester (Sdp.  $\sim 320^\circ\text{C}$ ) gefunden, was den Zerfall im Vergleich zu Toluol oder  $\alpha$ -Methylnaphthalin aber kaum beeinflussen dürfte, da sich auch bei *AIBN* mit diesem Lösungsmittel im Vergleich zu Messungen in Toluol kaum Unterschiede ergeben (siehe DSC-Messungen).

### 3.2. Symmetrische Initiatoren im Zerfallsbereich von *AIBN*

Für *AIBN* wurden sowohl volumetrisch (in Toluol) als auch mit Hilfe der DSC (in Benzoesäurebenzylester) im Rahmen des experimentellen Fehlers Ergebnisse erzielt, die auch in der Literatur in verschiedenen Lösungsmitteln erhalten wurden (vgl. *Lapanje et al.*<sup>5</sup>, *Polymer Handbook*<sup>6</sup>).

Ersetzt man zwei der Methylgruppen durch Phenylreste ( $R^2 = R^{2'} = \text{C}_6\text{H}_5$ ), so wird die Zerfallstemperatur der Verbindungen beträchtlich erniedrigt. Man erhält Initiatoren, die in ihrer Zerfallscharakteristik dem *AIBN* ähneln. Nahezu die gleiche Temperaturabhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeitskonstante wie beim *AIBN* findet man im Falle des 1,1'-Diacetoxy-1,1'-diphenyl-1,1'-azoethans (*DDA*), das bei den DSC-Messungen noch ausführlich beschrieben wird (Abb. 4). Dieser Initiator scheint recht gut geeignet, das *AIBN* in seinen Einsatzgebieten abzulösen, da die Zerfallsprodukte wenig toxisch sein sollten, was jedoch noch Gegenstand weiterer Arbeiten sein wird. Für diesen Initiator spricht die relativ einfache Synthese aus Acetophenon und Hydrazinhydrat.

Die Zwischenstufe bei der Synthese dieser Verbindung, 1,1'-Dichlor-1,1'-diphenyl-1,1'-azoethan, zerfällt bei noch etwas niedrigeren Temperaturen als *AIBN*. Die Werte für die Aktivierungsenergie des Zerfalls von 1,1'-Dichlor-1,1'-diphenyl-1,1'-azoethan sind in Tab. 2 den Literaturangaben gegenübergestellt. Literaturwerte<sup>1,4</sup> und volumetrisch gefundene Werte stimmen befriedigend überein. Diese Verbindung ist weniger hydrolyseempfindlich als die beiden anderen diskutierten Chlorderivate; in Methanol findet dagegen eine rasche Zersetzung statt.

### 3.3. DSC-Messungen

Bei einigen Initiatoren wurde der Initiatorzerfall auch mit Hilfe von DSC-Messungen untersucht. Im Gegensatz zu<sup>5</sup> wurden hierbei druckdichte Pfännchen verwendet. Die Meßkurven für *AIBN* und 1,1'-Diacetoxy-1,1'-diphenyl-1,1'-azoethan (*DDA*) sind in Abb. 3 wiedergegeben. Bei allen Kurven ergibt sich am Anfang ein schwaches Plateau, das aber wahrscheinlich keinem Schmelzvorgang zuzuordnen ist, da es bei einer Verdreifachung der Lösungsmittelmenge genauso

auftritt. Auch die Heizrate spielt keine entscheidende Rolle; sowohl mit 1,25 K/min als auch mit 5 K/min erhält man für *AIBN* die gleichen Ergebnisse.

Zur Berechnung der Zerfallskonstante  $k_z$  in Abhängigkeit von der Temperatur wurde die Beziehung

$$k_z = \frac{dH/dt}{A - a}$$

verwendet, wobei  $dH/dt$  die Geschwindigkeit der Wärmeentwicklung

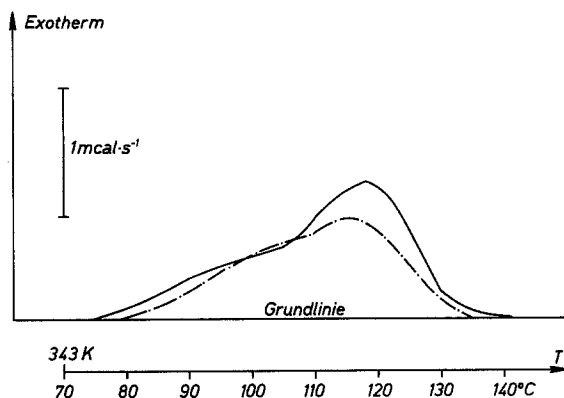


Abb. 3. DSC-Kurven in Benzoessäurebenzylester: — · — · 1,77 mg *DDA*, Heizrate (H. R.) 5 K min<sup>-1</sup>, ——— 1,01 mg *AIBN*, H. R. 5 K min<sup>-1</sup>

(mcal/s),  $A$  die gesamte Peakfläche, entsprechend der freiwerdenden Wärme  $\Delta H$  (mcal), und  $a$  die in der Zeit  $t$  entwickelte Wärme (mcal) bedeuten. Jede DSC-Kurve liefert eine Reihe von  $dH/dt$ - und  $(A - a)$ -Werten, womit die in Abb. 4 gezeichnete *Arrhenius*-Auftragung ( $k_z$  in Abhängigkeit von  $T^{-1}$ ) gewonnen wurde. Da sich bei dieser Auftragung Geraden ergeben, folgt der Zerfall einem Zeitgesetz erster Ordnung. Aus der Steigung dieser Geraden wurde die Aktivierungsenergie bestimmt (Tab. 1). Für *AIBN* stimmen die gefundenen Werte mit denen von *Lapanje* et al.<sup>5</sup> überein (Abb. 5). Die volumetrisch bestimmte Kurve ergibt etwas niedrigere Werte.

Bei *DDA* liegen bisher nur wenige Meßpunkte für die Zerfallsgeschwindigkeitskonstante in Abhängigkeit von der Temperatur vor, drei von *McGowan* et al.<sup>1</sup> sowie einer von *Henrici-Olivé* und *Olivé*<sup>7</sup>. Aus diesen Literaturwerten wurde die Aktivierungsenergie berechnet;

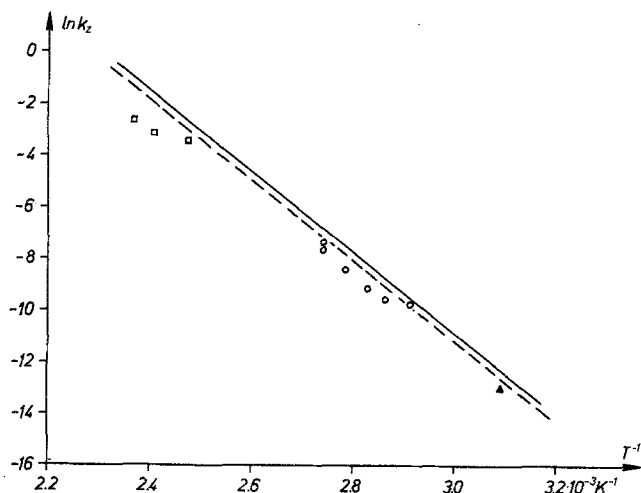


Abb. 4. Arrhenius-Auftragung aus volumetrischen und DSC-Messungen: — Mittelwert aus zwei DSC-Versuchen für *DDA*, --- Mittelwert aus zwei DSC-Versuchen für *AIBN*, ○ Meßwerte für *AIBN* volumetrisch in Toluol, □ Meßwerte von McGowan et al.<sup>4</sup> für *DDA* (volumetrisch), ▲ Meßwert von Henrici-Olivé und Olivé<sup>7</sup> für *DDA* (UV-spektroskopisch)

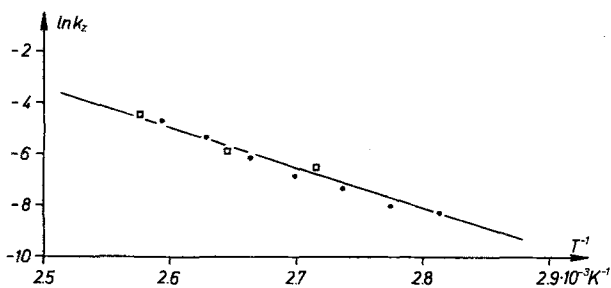


Abb. 5. Arrhenius-Auftragung für den Zerfall von *AIBN* in Benzoesäurebenzyl-ester, bestimmt durch DSC: □ Heizrate (H. R.) 5 K min<sup>-1</sup>, ● H. R. 1,25 K min<sup>-1</sup>, — Gerade von Lapanje et al.<sup>5</sup> in Dibutylphthalat (H. R. 1,25 K min<sup>-1</sup>)

sie ist in Tab. 2 aufgeführt und entspricht den ebenfalls dort angegebenen Ergebnissen der DSC-Messungen. Die  $\ln k_z$ -Werte aus den DSC-Messungen (vgl. Abb. 4) sind wie beim *AIBN* etwas höher als die volumetrisch ermittelten, jedoch dürfte dies durch Meßfehler begründet sein.

Aus den Gesamtflächen wurden die Zerfallswärmen für *AIBN* und *DDA* bestimmt:

	$\Delta H$	Literatur
<i>AIBN</i>	$53 \pm 3 \text{ kcal mol}^{-1}$ (221,9 kJ mol <sup>-1</sup> )	45,5—55,2 kcal mol <sup>-1</sup> (Lit. <sup>5</sup> )
<i>DDA</i>	$52 \pm 1 \text{ kcal mol}^{-1}$ (217,7 kJ mol <sup>-1</sup> )	—

Es ergeben sich also auch für die molaren Zerfallswärmen für beide Initiatoren nahezu gleiche Ergebnisse.

Die DSC-Technik liefert im Vergleich zur Volumetrie die Ergebnisse rasch und gibt als zusätzliche Information noch die molaren Zerfallswärmen. Bei Initiatoren, die bei höheren Temperaturen zerfallen ( $T > 200^\circ\text{C}$ ), bereitet jedoch der in den Probetöpfchen herrschende Druck noch Schwierigkeiten, so daß dann Diskrepanzen zwischen den volumetrisch und durch DSC gewonnenen Ergebnissen auftreten.

Tabelle 3. Polymerisation von verschiedenen Monomeren in Substanz mit *AIBN* (1) und *DDA* (2) bei  $60^\circ\text{C}$

Monomeres	(mmol)	Initiator	$I_0$ (mol%)	Pol.-Zeit (min)	Umsatz (Gew%)
Styrol	(96,2)	1	0,2	60	2,1
		2	0,2	60	2,5
Methylmethacrylat	(100)	1	0,2	20	2,9
		2	0,2	20	4,1
Vinylacetat	(138,9)	1	0,1	30	3,7
		2	0,1	30	4,1
Acrylnitril	(188,7)	1	0,04	10	1,85
		2	0,04	10	3,44

### 3.4. Polymerisationen

Um die polymerisationsauslösende Wirkung von *DDA* im Vergleich zu *AIBN* zu testen, wurden Polymerisationen mit äquimolaren Mengen beider Initiatoren durchgeführt. Die Ergebnisse mit verschiedenen Monomeren sind in Tab. 3 gegenübergestellt. Man erkennt deutlich den in allen Fällen höheren Umsatz bei den durch *DDA* ausgelösten Polymerisationen.

Dies bedeutet bei einer etwa gleichen Zerfallscharakteristik beider Initiatoren, daß *DDA* eine wesentlich höhere Ausbeute an startfähigen Radikalen liefert. Diese Beobachtung wurde bereits von *Henrici-Olivé* und *Olivé*<sup>7</sup> bei der Styrolpolymerisation gemacht. Diese Autoren fanden dort eine Effektivität  $f \approx 0,8$  bei 50 °C. Für quantitative Aussagen reichen die in Tab. 3 zusammengestellten Ergebnisse jedoch nicht aus, so daß die Polymerisation noch weiter untersucht werden muß.

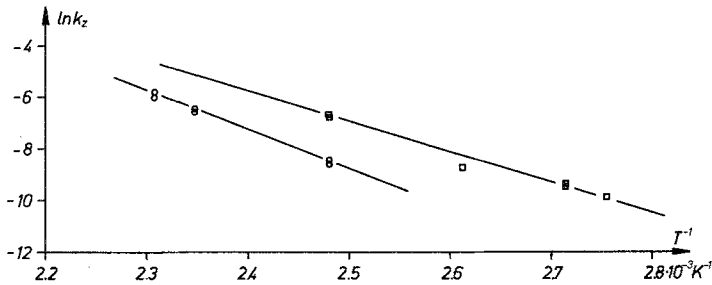


Abb. 6. *Arrhenius*-Auftragung für den Zerfall verschiedener unsymmetrischer Azoinitiatoren:  $\circ$  2-*t*-Butylazo-1'-cyanocyclohexan (*LUAZO* 96),  $\square$  2-*t*-Butylazo-2'-cyanobutan (*LUAZO* 82)

### 3.5. Unsymmetrische Azoinitiatoren

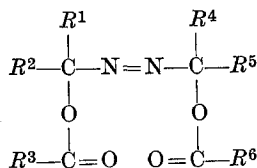
Der Zerfall der unsymmetrischen Verbindungen 2-*t*-Butylazo-1'-cyanocyclohexan und 2-*t*-Butylazo-2'-cyanobutan wurde in  $\alpha$ -Methylnaphthalin als Lösungsmittel gemessen. Die Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeitskonstante von der Temperatur ist in Abb. 6 dargestellt. Auch dabei folgt der Zerfall im Meßbereich streng einem Zeitgesetz erster Ordnung. Die Aktivierungsenergien für den Zerfall liegen in der gleichen Größenordnung wie bei *AIBN*, der meßbare Zerfall beginnt jedoch bei etwas höheren Temperaturen als bei *AIBN*.

Um die Initiatorwirkung dieser Verbindung zu testen, wurden Polymerisationsversuche bei 80 °C mit 0,1 mol % 2-*t*-Butylazo-2'-cyanobutan bei 1 h Polymerisationszeit mit Styrol ausgeführt. Gefunden wurden 12,0 bzw. 11,75 % Polystyrol in zwei Versuchen; dies ist wesentlich mehr als die thermische Polymerisation von Styrol bei 80 °C ergibt ( $0,46\% \cdot \text{h}^{-1}$ )<sup>8</sup>.

## 4. Schluß

Für Azoverbindungen ist bisher ein systematischer Zusammenhang zwischen Struktur und Zerfallstemperatur noch nicht immer klar erkennbar. Dies mag daran liegen, daß von vielen Azoverbindungen

zwar die Synthese, jedoch nicht das Zerfallsverhalten genauer bekannt ist. So erscheint die Auswahl eines für ein bestimmtes Problem geeigneten Initiators bisher eher zufällig. Bis auf die theoretischen Ansätze von *McGowan* et al.<sup>1</sup> und *Rüchardt*<sup>9</sup> wurden bisher keine weiteren Lösungen dazu vorgeschlagen. Eine Gegenüberstellung zeigt aber deutlich den Einfluß bestimmter Gruppen:



$R^1 = R^4$	$R^2 = R^5$	$R^3 = R^6$	Temperatur, bei der die Halbwertszeit 10 h beträgt
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	189 °C
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	150 °C
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	61 °C
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	bisher noch nicht dargestellt	
$R^1 = R^2$ :	$R^4 = R^5$ :		
—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —	CH <sub>3</sub>	197 °C

Die Länge der aliphatischen Reste  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  hat auf den Zerfall nur einen geringen Einfluß<sup>10</sup>, ebenso scheint sich eine Verlängerung der Reste  $R^3$  und  $R^6$  nicht drastisch auszuwirken. Bei cyclischen Verbindungen zeigt sich ein starker Effekt erst bei großen Ringen (Ausnahme: Cyclopropan)<sup>11</sup>. Die Einführung von Phenylgruppen führt zu erheblich niedrigeren Zerfallstemperaturen. Nach Untersuchungen von *Goldschmidt* et al.<sup>4</sup> bleibt die Substitution des Phenylringes dabei nahezu ohne Einfluß. Bisher unbekannt sind Verbindungen mit  $R^1 = R^2 = R^4 = R^5 = C_6H_5$ . Ersetzt man die OOC—R-Gruppen durch Cl, beobachtet man nahezu keinen Einfluß auf die Zerfallstemperatur; während CN sich so stark wie Phenylgruppen auswirkt.

Erst weitere Untersuchungen werden helfen, die verschiedenen Einflußgrößen auf das Zerfallsverhalten von Azoinitiatoren allgemein zu verstehen.

### Dank

Wir danken der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF) für die Förderung dieser Arbeit, der Firma Luperox GmbH, Günzburg/Donau, für die Überlassung verschiedener Initiatoren und Herrn *W. Kunze*, Bodenseewerk Perkin-Elmer Co., Büro Frankfurt, für die hilfreiche Unterstützung bei den DSC-Messungen.

## Literatur

- <sup>1</sup> *J. C. McGowan* und *T. Powell*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas Belg. **81**, 1061 (1962).
- <sup>2</sup> *W. Duismann, H.-D. Beckhaus* und *C. Rüchardt*, Ann. Chem. **1974**, 1348.
- <sup>3</sup> a) *E. P. Benzing*, Ann. Chem. **631**, 1 (1960); b) U.S. 3 282 912 (1966), Monsanto Co., Erf.: *E. P. Benzing*; Brit. 929 182 (1963), Monsanto Co., Erf.: *E. P. Benzing*.
- <sup>4</sup> *S. Goldschmidt* und *B. Acksteiner*, Ann. Chem. **618**, 173 (1958).
- <sup>5</sup> *A. Moze, T. Malavasic, I. Vizovisek* und *S. Lapanje*, Angew. Makromol. Chem. **46**, 89 (1975).
- <sup>6</sup> *J. Brandrup* und *E. H. Immergut*, Polymer Handbook, S. II/3 ff. New York: Wiley & Sons. 1975.
- <sup>7</sup> *H. Henrici-Olivé* und *S. Olivé*, Makromol. Chem. **58**, 180 (1962).
- <sup>8</sup> *R. H. Boundy* und *R. F. Boyer*, Styrene, S. 216. New York: Reinhold Publishers Co. 1952.
- <sup>9</sup> *C. Rüchardt*, Angew. Chem. **82**, 845 (1970).
- <sup>10</sup> *W. Duismann* und *C. Rüchardt*, Chem. Ber. **106**, 1083 (1973).
- <sup>11</sup> *J. Bonnekeßel* und *C. Rüchardt*, Chem. Ber. **106**, 2890 (1973).