

Polarographische Untersuchung der Kinetik der Polymerisation von Methylvinylketon

E. Paspaleev*, K. Kantschev und K. Batzalova

Lehrstuhl für physikalische Chemie, VIHVP-Institut, Plovdiv,
Bulgarien

(Eingegangen 4. April 1979. Angenommen 4. Oktober 1979)

Polarographic Study of the Kinetics of Methylvinyl Ketone Polymerization

The homogeneous polymerization of methyl-vinyl ketone in diluted methanol solutions in presence of proton donors is studied using the polarographic method. The effect of the cation of the indifferent electrolyte is investigated as well as the influence of small quantities of H₂O. Suggestions were made about the possible mechanisms of these influences in the general scheme of the process proposed by *Holleck et al.*

(Keywords: Activation energy; Kinetics; Methyl-vinyl ketone; Polarography; Polymerization)

Die homogene Polymerisation von konjugierten ungesättigten Ketonen ist ein verhältnismäßig gut erforschter Prozeß¹. Methylvinylketon (*MVK*) ist eines der häufigsten Objekte dieser Untersuchungen. Es polymerisiert entsprechend dem wohl bekannten Mechanismus der Acroleinpolymerisation^{1,2}. Der Polymerisationsprozeß ist auch dann zu beobachten, wenn es sich um verdünnte Lösungen in der Gegenwart anderer Stoffe handelt. Von besonderem Interesse in dieser Beziehung sind die polarographischen Untersuchungen des Prozesses, die in wasserfreiem Methanol in Anwesenheit von Protonendonatoren³ durchgeführt wurden. Hier läßt sich die Kinetik bequem verfolgen und daraus können Schlußfolgerungen auf den Mechanismus gezogen werden. Diese Vorstellungen können auch bei der Behandlung des Mechanismus des Elektrodenprozesses bei der Kathodenreduktion von konjugierten ungesättigten Ketonen nützlich sein, wo unter bestimmten Verhältnissen in einer nachgelagerten Stufe harzartige Produkte als Ergebnis der Polymerisation entstehen⁴.

Im Medium von wasserfreiem Methanol werden auf dem *MVK*-Polarogramm zwei irreversible diffusionsbegrenzte Stufen mit Halbstufenpotentialen $\pi_{1/2}A = -1,49 V_{SCE}$ und $\pi_{1/2}B = -1,87 V_{SCE}$ registriert. Bei Anwesenheit von Protondonatoren, wie z. B. Benzolsulfonsäure (*BSS*), Perchlorsäure u. a., verlagert sich die Stufe *A* um etwa 700 mV in Richtung positiveres Potential. Ihre Höhe ist (bis zum Äquivalent) der Protondonatoren-Konzentration proportional. Diese Beziehungen bestätigen die Annahme, daß unter den beschriebenen Verhältnissen das *MVK* in einem dem Elektrodenprozeß vorgelagerten homogenen Prozeß protonisiert wird.

Nach der Protondonatoren-Zugabe wird eine Stromabnahme sowohl der ersten, wie auch der zweiten polarographischen Stufe beobachtet. In einem extra angesetzten Versuch gelang es uns zu beweisen, daß es sich um eine von dem Elektrodenprozeß unabhängige Volumenreaktion handelt. Auf diese Weise wäre die Polarographie ohne weiteres zur Verfolgung der Kinetik heranzuziehen.

Symbath mit der Höhenabnahme beider *MVK*-Stufen verlagert sich eine Säurestufe um $\pi_{1/2} = -1,20 V_{SCE}$, die am Ende der Reaktion als einzige Stufe zu beobachten ist. Dieser Umstand widerlegt die Annahme, daß es sich um eine Wechselwirkung mit der Säure handelt. Auf Grund von ausführlichen spektrophotometrischen Untersuchungen³ kann ebenfalls gezeigt werden, daß es sich auch nicht um eine Additionsreaktion mit dem Lösungsmittel handelt. Übrigens würde sich eine solche Reaktion beim Wechsel des Lösungsmittels leicht feststellen lassen.

Auf diese Weise erscheint es als sehr wahrscheinlich, daß es sich um eine säure-base-katalysierte, die *MVK*-Polymerisation begleitende Reaktion handelt. Unsere Vorversuche haben gezeigt, daß auf ihre Kinetik eine Reihe von Faktoren, wie z. B. Säuregehalt, Konzentration und Natur des Leitelektrolyts, H₂O-Spuren u. a. wirken. Die gegenwärtige Arbeit soll den Mechanismus des Prozesses aufklären.

Experimenteller Teil

Gegenstand der Untersuchungen waren $1 \cdot 10^{-3} M$ -*MVK*-Methanollösungen in Anwesenheit von $5 \cdot 10^{-3} M$ -*BSS*. Als Leitelektrolyt verwendeten wir LiClO₄ und NaClO₄ mit einer Konzentration von 0,1 wie auch (C₂H₅)₄NClO₄ mit einer Konzentration von 0,08 *M*. Die eingesetzten Reagenzien (E. Merck, Darmstadt) wiesen analytische Reinheit auf. Das Methanol wurde extra mittels Trocknung mit Calciumoxyd und Magnesium und anschließender Doppeldestillation absolutiert. Sein Wassergehalt von 0,02 Vol.% wurde mit Hilfe einer „dead-stop“-Titration mittels *K. Fischer*-Reagenz bestimmt. Man verwendete eine polarographische Zelle, die mit Durchlaufwasser aus einem *Höppler*-Ulthrathermostat mit einer Genauigkeit von $\pm 0,05^\circ$ thermostatiert wurde. Die Potentiale wurden auf den Quecksilber-Boden bezogen. Die Lösungen wurden

mit N_2 gespült, das mit Methanol durch aufeinanderfolgende Barbotage über drei Gefäße gesättigt war. Das letzte davon wurde auf die Zelltemperatur temperiert. Der Reaktionsbeginn wurde initiiert, indem man in die vorher temperierte und gespülte (~ 10 min) Lösung die notwendige BSS-Lösung als konzentrierte Ausgangslösung mit einer Mikrospritze injizierte. Nach kurzem zusätzlichem Spülen (~ 30 s), das auch für die Homogenisierung der Lösung vonnöten ist, wurden in bestimmten Zeitintervallen die Polarogramme von 0,6 V bis 1,6 V aufgenommen (Polarograph OH-102 der Firma „Radelkis“, Budapest).

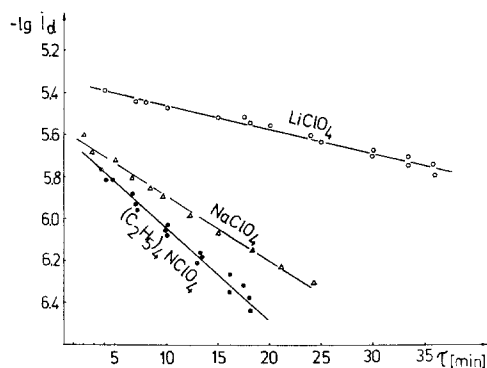


Abb. 1. Der Einfluß des Leitelektrolyts auf die Polymerisationsgeschwindigkeit von Methylvinylketon

Ergebnisse

In der ersten Versuchsreihe wurde der Einfluß der Natur des Kations des Leitelektrolyts auf die Polymerisationsgeschwindigkeit untersucht. Die Arbeitstemperatur betrug 20°C und der H_2O -Gehalt 0,02 Vol.%. Man nahm die Kurven in Intervallen von 5 min auf, bis den Stufengrenzstrom um mehr als 80% von seinem Anfangswert abgesunken war. Die als $i_d = f(\tau)$ dargestellten Versuchsergebnisse genügen dem Kriterium einer Reaktion I. Ordnung: $\tau_{1/4} = 2\tau_{1/2}$. Sie entsprechen auch dem Linearitäts-Kriterium für die $\lg i_d = f(\tau)$ -Abhängigkeit (Abb. 1). Es wurden folgende Werte auf Grund von zwei aufeinanderfolgenden Meßreihen festgestellt: $k_{Li^+} = 4,40 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $k_{Na^+} = 1,15 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und $k_{(C_2H_5)_4N^+} = 1,70 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Eine andere Versuchsreihe war der Untersuchung des Einflusses des Wassergehaltes im Methanol gewidmet, da in Vorversuchen dessen Bedeutung festgestellt wurde. Einerseits muß man alle Versuchsergebnisse bezüglich der Geschwindigkeitskonstanten auf wasserfreies Methanol extrapolieren, andererseits kann die gesammelte Information

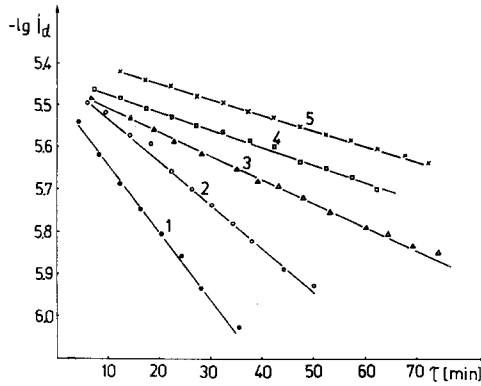


Abb. 2. Der Einfluß der Wasserkonzentration (in Vol.%) auf die Polymerisationsgeschwindigkeit von *MVK* bei einem Leitelektrolyt von 1 M-LiClO_4 :
 1 0,01% H_2O ; 2 0,05% H_2O ; 3 0,2% H_2O ; 4 0,5% H_2O ; 5 2,0% H_2O

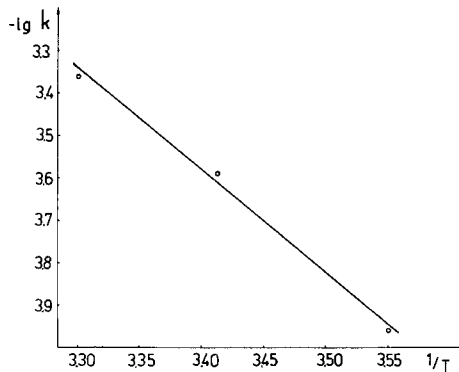


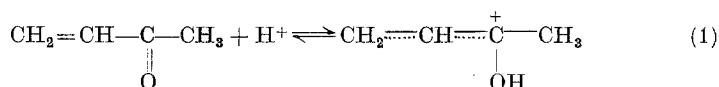
Abb. 3. Der Temperatureinfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit bei einem Leitelektrolyt von $0,1\text{ M-LiClO}_4$

für die Deutung des allgemeinen Prozeßmechanismus herangezogen werden. In Abb. 2 sind die erzielten Ergebnisse dargestellt.

Um die Werte der Aktivierungsenergie zu errechnen, wurde die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante bei 10, 20 und 30 °C in $0,1\text{ M-LiClO}_4$ und $0,06\text{ Vol.}\% \text{H}_2\text{O}$ untersucht. Die Ergebnisse sind aus Abb. 3 zu ersehen. Der errechnete Wert beträgt $E_A = 45,8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, was unter Berücksichtigung der k -Werte einem verhältnismäßig niedrigen Wert des sterischen Faktors entspricht.

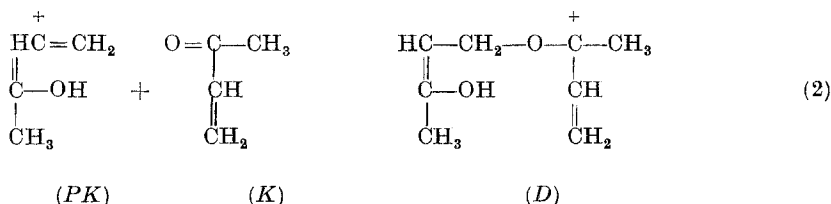
Diskussion

Die starke $\pi_{1,2}$ -Positivierung der ersten polarographischen Stufe weist auf den Protonisierungsverlauf in einer vorgelagerten Stufe hin, die dem Elektrodenprozeß vorausgeht und unabhängig von ihm in homogener Phase abläuft:

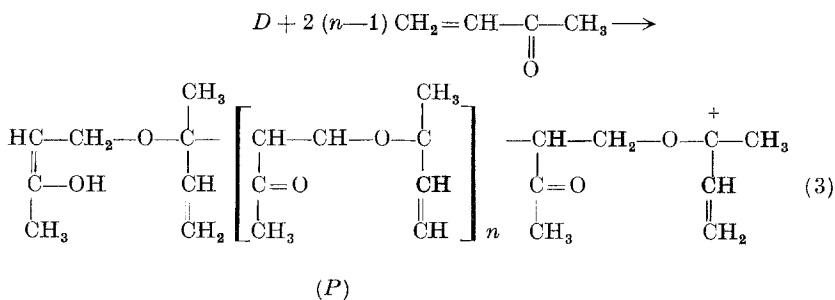


Die teilnehmenden H^+ -Ionen stammen von der Dissoziation der zugegebenen Donormoleküle. Hier ist es möglich, daß eine Beteiligung der Kationen des Leitelektrolyts an der Bildung der entsprechenden Metallketyle auftritt, wie dies für Li^+ -Ionen (siehe z. B.⁵) wohl bekannt ist.

Die gewonnenen Karboniumionen stellen aktive Partikel dar und vermögen die Polymerisation zu initiieren. Die anfangs erhaltenen (Kationenmechanismus^{3, 6}) Dimeren polymerisieren weiter zu Polymeren. Verwirft man die möglichen Mechanismen vom Radikal-⁷ bzw. Anionentyp⁸, so wäre der wahrscheinliche Mechanismus so zu formulieren:



Die gebildeten *D*-Dimeren können weiter polymerisieren:



Die Abbruchsreaktion könnte mit der Inaktivierung dieses Karboniums in Verbindung stehen. So können in der (ω -2)-Stelle von *P* (als Ergebnis der elektrophilen Addition von CH_3OH bzw. H_2O)— OCH_3 -

oder —OH-Derivaten entstehen. Dabei werden H^+ -Ionen frei, so wie es auch in der Praxis bei der Zunahme der Säurestufe bei $1,20 V_{SCE}$ beobachtet wird.

Ein anderes Polymerisationsschema, das nach dem Mechanismus einer *Diels-Alderschen*-Reaktion ablaufen würde, stellt die Bildung eines Pyrandervatives dar. Hier soll darauf nicht näher eingegangen werden, da das lediglich bei hoher Temperatur vom Interesse sein würde⁹.

Das vorgeschlagene Schema [(1), (2), (3)] für den Prozeßmechanismus schließt weder alle möglichen Varianten ein, noch gestattet es den Einfluß der einzelnen Stufen auf die Gesamtgeschwindigkeit zu beurteilen. Es läßt jedoch eine Beurteilung der von uns festgestellten Abhängigkeit zu.

So wird die Inhibitionswirkung des H_2O mit der leichteren Addition des —OH an das polymere Karboniumion im Vergleich zu der Addition des — OCH_3 vom Methanol erklärt.

Der Einfluß des mittels des Leitelektrolyts eingebrachten Kations wird durch die von uns gefundenen Werte der Geschwindigkeitskonstante demonstriert; k nimmt mit größerem Ionenradius zu: $k_{Li^+} < k_{Na^+} < k_{(C_2H_5)_4N^+}$. Wahrscheinlich hängt dies mit deren Beteiligung an der zu (1) konkurrierenden Stufe zusammen und ist mit der verschiedenen Stabilität der Metallketyle und den entsprechenden Dimeren zu erklären. Eine sterische Hinderung, wie sie bei $(C_2H_5)_4N^+$ als möglich erscheint, ist beim Vergleich mit den Werten für Li^+ und Na^+ wenig wahrscheinlich.

Berücksichtigt man schließlich die niedrige Symmetrie der postulierten Reaktanden, so wird auch der kleine Wert des sterischen Faktors verständlich.

Literatur

- ¹ R. C. Schulz, Vinyl Polymerization, S. 403. New York: Marcel Dekker. 1967.
- ² C. W. Smith, Acrolein, S. 110. New York: Wiley. 1962.
- ³ L. Holleck und S. Mahpatra, Mh. Chem. **100**, 1928 (1969).
- ⁴ E. Paspaleev und K. Batzalova, Mh. Chem. **108**, 69 (1977).
- ⁵ R. H. Philip, T. T. Layloff und R. N. Adams, J. Electrochem. Soc. **111**, 1189 (1964).
- ⁶ L. E. Coleman und N. A. Meinhardt, Fortschr. Hochdym. Forsch., Bd. I (1959), S. 159.
- ⁷ T. Matsuda, H. Yamakita und S. Fuiji, Kogyo Gijutsu Shikensho Hokoki, 14 (1965) I, 13, CA **65**, 15514 e (1966); Y. Goto, Y. Tabata und H. Sobue, Koguo Kagaki Zasshi **67** (1964) 1276, CA **62**, 7869 f (1965).
- ⁸ T. Isuruta, R. Fuijo und I. Kurukawa, Makrom. Chemie **80**, 172 (1964).
- ⁹ K. Adler, H. Offermahns und E. Rüden, Ber. dtsch. chem. Ges. **74 B**, 905 (1941).