

Beeinflussung der Polymerisationsgeschwindigkeit durch Kettenübertragung bei der Polymerisation des flüssigen Vinylchlorids*.

Von

J. W. Breitenbach und A. Schindler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 4 Abbildungen.

(*Eingelangt am 19. April 1955.*)

Die Übertragungsfunktion von Tetrabromkohlenstoff und Dodecylmercaptan bei der Polymerisation des Vinylchlorids wird untersucht. Die Polymerisationsgeschwindigkeit bei Anwesenheit der beiden Stoffe wird gemessen. Die Wirkung der Kettenüberträger ist eine zweifache, in gewissem Sinn entgegengesetzte: einerseits beseitigen sie die Geschwindigkeitszunahme während der Reaktion, wirken in dieser Hinsicht also hemmend, anderseits erhöhen sie die Anfangsgeschwindigkeit und wirken daher beschleunigend. Eine Erklärung für diese Verhältnisse wird gegeben. Die Grenzgeschwindigkeit, die einer praktisch völligen Unterdrückung des Kettenabbruchs erster Ordnung in bezug auf die wachsenden Ketten entspricht, wird ermittelt.

Der stark autokatalytische Charakter der Polymerisation des flüssigen Vinylchlorids, der eine exakte Ermittlung der Anfangsgeschwindigkeit schwierig macht¹, führte uns dazu, die Polymerisation des Vinylchlorids bei Anwesenheit von Kettenüberträgern zu untersuchen. Da die Beschleunigung der Polymerisation wahrscheinlich auf eine Verlangsamung der Abbruchsreaktion durch Immobilisierung der wachsenden Ketten zurückzuführen ist, schien es uns wahrscheinlich, daß dieser Effekt durch Anwesenheit eines wirksamen Kettenüberträgers, der ja eine Bildung

* Diese Arbeit widmen wir Herrn Prof. Dr. E. Abel zu seinem 80. Geburtstag.

¹ J. W. Breitenbach und A. Schindler, Mh. Chem. 80, 429 (1949). — W. I. Bengough und R. G. W. Norrish, Nature 163, 325 (1949).

viel kürzerkettiger Polymermolekel bewirkt, zurückgedrängt werden könnte.

Experimentelles.

Das Vinylchlorid, das uns in dankenswerter Weise die Chemischen Werke Hüls zur Verfügung gestellt hatten, wurde in einer Stahlflasche, die mit Schliff an der Hochvakuumapparatur angeschlossen war, aufbewahrt. Es wurde vor Verwendung über Magnesiumperchlorat getrocknet und zur Entfernung kinetisch wirksamer Verunreinigungen durch Startung mit Benzoylperoxyd auf wenige Prozent Umsatz vorpolymerisiert.

Das Benzoylperoxyd (BPO) war ein handelsübliches Präparat, das nach Umfällung einen Reinheitsgrad von 99,2% zeigte. Azoisobuttersäurenitrit (AIBN) und Azocyclohexylnitrit (ACHN) wurden nach den üblichen Methoden² dargestellt. Der Tetrabromkohlenstoff und das Dodecylmercaptopan (DMC) waren Eastman Kodak-Präparate, die vor Gebrauch sublimiert bzw. destilliert wurden.

Die Umsatzbestimmung erfolgte in einfachen Dilatometern von etwa 6 ml Inhalt, die bei — 30° durch Eindestillieren von Monomerem bis zu einer empirisch festgelegten Marke gefüllt wurden, so daß sich der Meniskus bei der Polymerisationstemperatur im oberen Drittel der Kapillare befand. Ein Millimeter Kontraktion entsprach im Mittel 0,12% Umsatz. Nach erfolgter Polymerisation wurde das restliche Monomere bei etwa — 50° im Vak. abgedampft, das Polymere mit Tetrahydrofuran herausgelöst und in Methanol gefällt. Der Kontraktionsfaktor (% Polymerisationsumsatz pro % Kontraktion) ergab für die untersuchten Polymerisationstemperaturen folgende Werte:

Polymerisations-temperatur	Kontraktions-faktor
30°.....	2,69
40°.....	2,50
50°.....	2,31
60°.....	2,13

Die Polymerisationsgrade wurden aus Viskositätsmessungen in Cyclohexanon bei 20° nach

$$\lg [\eta] = 0,85 \lg \bar{P} - 0,42$$

berechnet³, worin $[\eta]$ die Dimension ml/g hat.

Ergebnisse.

Als Kettenüberträger wurde zunächst Tetrabromkohlenstoff verwendet, dessen große Wirksamkeit wir schon früher bei der Polymerisation des Styrols festgestellt hatten⁴. Seine starke Wirkung bei der Polymerisation des Vinylchlorids ist aus Tabelle 1 ersichtlich.

² C. G. Overberger, N. T. O'Shaugnessy und H. Shalit, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2661 (1949). — K. Ziegler, W. Deparade und W. Meye, Ann. Chem. **567**, 141 (1950).

³ J. W. Breitenbach, E. Forster und A. Renner, Kolloid-Z. **127**, 1 (1952).

⁴ J. W. Breitenbach und H. Karlinger, Mh. Chem. **82**, 245 (1951).

Tabelle 1. Polymerisation des Vinylchlorids (VC) bei Gegenwart von Tetrabromkohlenstoff bei 50° und Anregung mit $0,94 \cdot 10^{-3}$ Molen AIBN/Mol VC.

Mole CBr ₄ /Mol VC	Polymerisations-dauer min	umsatz %	[η] ml/g	\bar{P}
0,0	10	0,56	104,3	740
$0,95 \cdot 10^{-4}$	10	0,51	24,4	134
$1,69 \cdot 10^{-4}$	10	0,66	19,1	100

10^{-4} Mole Tetrabromkohlenstoff/Mol Vinylchlorid setzen den mittleren Polymerisationsgrad auf weniger als ein Fünftel des Wertes, der ohne Zusatz von Tetrabromkohlenstoff erhalten wird, herab. Demgegenüber ist der Einfluß auf den Polymerisationsumsatz geringfügig. Man kann aus den Angaben der Tabelle 1 nach⁵

$$1/\bar{P} = 1/\bar{P}_0 + C \cdot (c_U/c_M)$$

die Übertragungskonstante C

$$C = k_4'/k_2$$

berechnen, wo k_4' die Geschwindigkeitskonstante der Übertragungsreaktion mit Tetrabromkohlenstoff

$$v_4' = k_4' \cdot c_U \cdot c_M$$

und k_2 die Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion

$$v_2 = k_2 \cdot c_{RK} \cdot c_M$$

ist. Die c bedeuten Konzentrationen: c_M Konzentration des Monomeren, c_U Konzentration des Überträgers, c_{RK} Konzentration der Radikalketten.

Es ergibt sich $C \sim 50$. Dieser Wert hat nur größtenteils mäßige Bedeutung, da wegen des großen Umsatzes des Überträgers ($\sim 1/3$) während der Polymerisation keine genaue Berechnung der zugrunde liegenden mittleren Polymerisationsgrade aus der Viskositätszahl möglich ist. Die Übertragungswirkung des Tetrabromkohlenstoffs ist aber hier sicher noch größer als beim Styrol, wo bei 70° der Wert für C zu 1,8 bestimmt wurde.

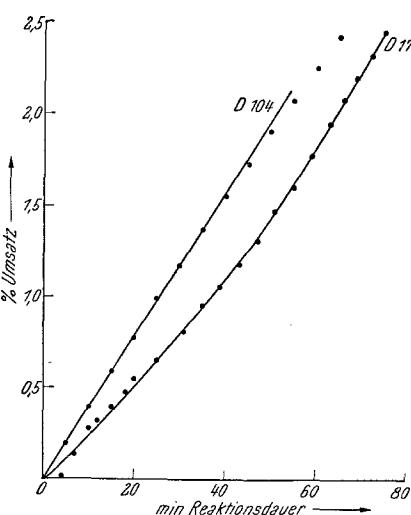


Abb. 1. Dilatometrische Umsatzkurven bei 50° und Start mit Benzoylperoxyd. D 17: $1 \cdot 10^{-3}$ Mole BPO/Mol VC; D 104: $1 \cdot 10^{-3}$ Mole BPO/Mol VC und $2 \cdot 10^{-3}$ Mole CBr₄/Mol VC.

⁵ F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc. 65, 2324 (1943).

Die Polymerisationsgeschwindigkeit bei Gegenwart von Tetrabromkohlenstoff wurde dilatometrisch gemessen. In Abb. 1 sind zwei so ermittelte Polymerisationsverläufe dargestellt, beide mit gleicher Starterkonzentration, der eine ohne, der andere mit Zusatz von Tetrabromkohlenstoff (Abb. 1).

Der Polymerisationsverlauf bei Gegenwart von Tetrabromkohlenstoff ist derart, daß ohne weiteres eine exakte Angabe über die unter den bestimmten Konzentrationsverhältnissen vorhandene Polymerisations-

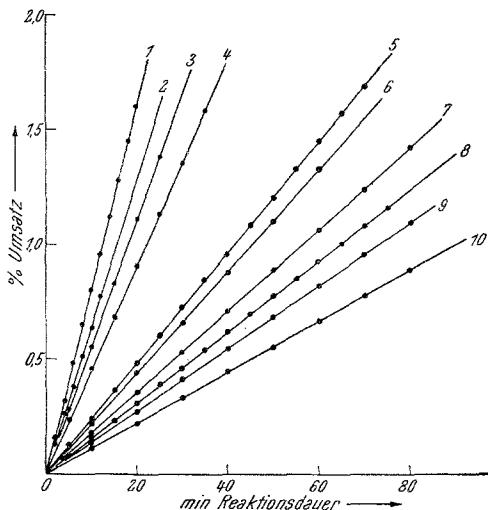


Abb. 2. Dilatometrische Umsatzkurven bei Gegenwart von Tetrabromkohlenstoff.

- 1: $0,52 \cdot 10^{-3}$ Mole BPO/Mol VC und $0,42 \cdot 10^{-3}$ Mole CBr_4 /Mol VC bei 60° .
- 2: $0,53 \cdot 10^{-3}$ Mole BPO/Mol VC und $0,13 \cdot 10^{-3}$ Mole CBr_4 /Mol VC bei 60° .
- 3: $0,50 \cdot 10^{-3}$ Mole AIBN/Mol VC und $1,00 \cdot 10^{-3}$ Mole CBr_4 /Mol VC bei 50° .
- 4: $0,54 \cdot 10^{-3}$ Mole AIBN/Mol VC und $0,12 \cdot 10^{-3}$ Mole CBr_4 /Mol VC bei 50° .
- 5: $1,98 \cdot 10^{-3}$ Mole BPO/Mol VC und $0,63 \cdot 10^{-3}$ Mole CBr_4 /Mol VC bei 40° .
- 6: $1,98 \cdot 10^{-3}$ Mole BPO/Mol VC und $0,22 \cdot 10^{-3}$ Mole CBr_4 /Mol VC bei 40° .
- 7: $2,00 \cdot 10^{-3}$ Mole ACHN/Mol VC und $0,40 \cdot 10^{-3}$ Mole CBr_4 /Mol VC bei 50° .
- 8: $2,02 \cdot 10^{-3}$ Mole ACHN/Mol VC und $0,10 \cdot 10^{-3}$ Mole CBr_4 /Mol VC bei 50° .
- 9: $3,73 \cdot 10^{-3}$ Mole BPO/Mol VC und $0,92 \cdot 10^{-3}$ Mole CBr_4 /Mol VC bei 30° .
- 10: $3,78 \cdot 10^{-3}$ Mole BPO/Mol VC und $0,31 \cdot 10^{-3}$ Mole CBr_4 /Mol VC bei 30° .

geschwindigkeit gemacht werden kann. Auch bei höherem Umsatz tritt keine Beschleunigung auf, sondern es nimmt im Gegenteil die Geschwindigkeit wieder ab. Der autokatalytische Verlauf der Polymerisation wird durch Zusatz von Tetrabromkohlenstoff tatsächlich völlig unterdrückt. Überraschend und mit einer einfachen Übertragungsfunktion nicht vereinbar ist allerdings, daß die gemessene Geschwindigkeit deutlich höher liegt als die Anfangsgeschwindigkeit ohne Zusatz von Tetrabromkohlenstoff. Die nächstliegende Erklärung für diesen Effekt wäre die Annahme einer thermischen Dissoziation des Tetrabromkohlenstoffs in freie Radikale, die einen zusätzlichen Polymerisationsstart bewirken. Versuche, die wir in dieser Richtung unternommen und über deren

Ergebnisse wir schon kurz berichtet haben⁶, zeigten, daß tatsächlich ein solcher Radikalzerfall bei höherer Temperatur stattfindet. Er ist aber viel zu langsam, um die hier beobachteten Effekte erklären zu können. In Abb. 2 sind noch einige Polymerisationsverläufe zusammengestellt, die zeigen, daß dieser Beschleunigungseffekt unabhängig von der Polymerisationstemperatur, vom Starter und Starterkonzentration auftritt.

Einen tieferen Einblick in den Mechanismus der Beschleunigung ergab die Untersuchung der Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit von der Konzentration des Tetrabromkohlenstoffs über einen größeren Konzentrationsbereich (Abb. 3).

Mit steigender Tetrabromkohlenstoffkonzentration findet zunächst eine starke Geschwindigkeitszunahme statt: die Polymerisationsgeschwindigkeit erreicht bei etwa $0,8 \cdot 10^{-3}$ Mole CBr₄/Mol VC ein Maximum und nimmt dann langsam ab. Die Geschwindigkeit bleibt aber immer weit über der ohne Tetrabromkohlenstoff vorhandenen. Der Effekt ist nicht von der chemischen Natur des verwendeten Radikalstarters abhängig, denn er findet bei Anregung mit Azoisobuttersäurenitril ebenso statt. Auch bei anderen Benzoylperoxydkonzentrationen ($2 \cdot 10^{-3}$, $0,5 \cdot 10^{-3}$, $0,2 \cdot 10^{-3}$ Mole BPO/Mol VC) und Polymerisationstemperaturen (30° , 40° , 60°) ist ein analoger Effekt des Tetrabromkohlenstoffs vorhanden.

Versuche, die mit Zusatz von Dodecylmercaptan an Stelle von Tetrabromkohlenstoff vorgenommen wurden, zeigten, daß auch die Kettenübertragung durch diese Verbindung zu einem ähnlichen Geschwindigkeitseffekt führt (Abb. 4).

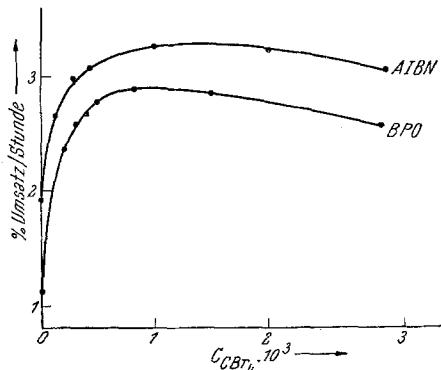


Abb. 3. Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von der Konzentration des Tetrabromkohlenstoffs (Mole CBr₄/Mol VC) bei Startung mit $1 \cdot 10^{-3}$ Mole BPO/Mol VC bzw. $0,5 \cdot 10^{-3}$ Mole AIBN/Mol VC. Polymerisationstemp. 50° .

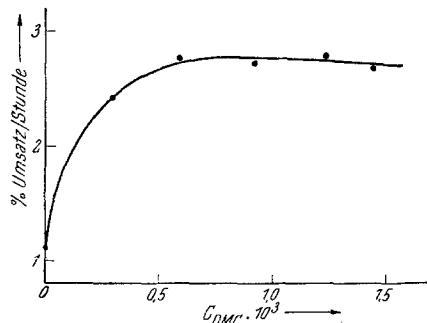


Abb. 4. Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von der Konzentration des Dodecylmercaptans (Mole DMC/Mol VC) bei Startung mit $2 \cdot 10^{-3}$ und $1 \cdot 10^{-3}$ Mole BPO/Mol VC. Polymerisationstemp. 50° .

⁶ J. W. Breitenbach und A. Schindler, Mh. Chem. 84, 820 (1953).

Die Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit und die Erreichung eines oberen Grenzwertes ist sehr deutlich ausgeprägt, wenn auch der Geschwindigkeitsabfall bei den untersuchten Konzentrationen nicht mehr deutlich auftritt.

Diskussion.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist der quasistationären Konzentration der wachsenden Ketten proportional. Wie wir gesehen haben, hat Tetrabromkohlenstoff auf die Bildungsgeschwindigkeit der wachsenden Ketten nur einen vernachlässigbar kleinen Einfluß; daher muß die Geschwindigkeitserhöhung auf eine Herabsetzung der Abbruchsgeschwindigkeit zurückzuführen sein. In diesem Zusammenhang muß erwähnt werden, daß bei der Polymerisation des Vinylchlorids eine Kettenübertragung mit dem Monomeren eine ausgezeichnete Rolle spielt. Gleichgültig, ob dabei ein Chlor- oder ein Wasserstoffatom des Vinylchlorids abgespalten wird, entsteht dadurch ein Radikal, dessen freies Elektron an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom sitzt und das daher wahrscheinlich eine größere Stabilität hat als die wachsenden Ketten. Bei diesem Radikal wird also die Geschwindigkeit der Addition an eine Vinylchloriddoppelbindung etwas geringer sein und die Abbruchsreaktion mit einer wachsenden Kette eine größere Rolle spielen. Tatsächlich wurde auch von verschiedenen Seiten beobachtet, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit des Vinylchlorids nicht der Wurzel aus der Starterkonzentration proportional ist; daraus wurde geschlossen, daß die Abbruchsreaktion nicht eine reine Reaktion zweiter Ordnung in bezug auf die wachsenden Ketten ist, sondern daß daneben auch ein Abbruch nach erster Ordnung verläuft⁷.

Ist ein solcher Mechanismus vorhanden, so kann die stationäre Konzentration der wachsenden Ketten erhöht werden, wenn man dem System einen Stoff zusetzt, mit dem die verhältnismäßig stabilen Monomer-radikale doch mit genügender Geschwindigkeit unter Bildung reaktions-fähigerer reagieren können. Diese Funktion haben offenbar gut wirksame Kettenüberträger. In der Funktion eines Kettenüberträgers ist ja die große Reaktionsfähigkeit mit Radikalen enthalten. Die stationäre Konzentration der wachsenden Ketten und damit die Polymerisationsgeschwindigkeit kann nach einem solchen Mechanismus nicht beliebig erhöht werden, sondern ein oberer Grenzwert ist dann erreicht, wenn die Konzentration des Überträgers so groß ist, daß praktisch alle Monomerradikale mit dem Überträger reagieren. Die Grenzgeschwindigkeit ist dann diejenige, bei der ein rein bimolekularer Abbruch wirksam

⁷ In dieser Richtung gehende Versuche und Gedankengänge wurden in letzter Zeit besonders von G. M. Burnett und W. W. Wright, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 221, 28 (1953), angestellt.

ist. Sie sollte daher unabhängig von der chemischen Natur des Überträgers sein. Tatsächlich wird bei 50° mit Anregung durch $1 \cdot 10^{-3}$ Molen BPO/Mol VC mit Tetrabromkohlenstoff eine Maximalgeschwindigkeit von 2,90% Umsatz pro Stunde, mit Dodecylmercaptan eine solche von 2,78% pro Stunde erreicht. Dieser Deutung scheint zunächst zu widersprechen, daß bei Tetrabromkohlenstoff bei höheren Konzentrationen die Geschwindigkeit wieder abfällt. Bei diesen Konzentrationen werden aber die mittleren Kettenlängen schon so klein ($\bar{P} \leq 50$), daß eine Zunahme ihrer Reaktionsfähigkeit in der Abbruchsreaktion und eine daraus folgende Verlangsamung der Polymerisation plausibel ist.

Die widerspruchsfreie Deutung unserer Versuchsergebnisse in der oben durchgeführten Weise erscheint uns deshalb als besonders wichtig, weil sie eine neue Möglichkeit an die Hand gibt, das Auftreten einer verzögernden Übertragungsreaktion mit dem Monomeren bei der Radikalkettenpolymerisation festzustellen und auch ihr quantitatives Ausmaß zu bestimmen. Aus der von uns bei 50° und Anregung mit $1 \cdot 10^{-3}$ Molen BPO/Mol VC gemessenen maximalen Geschwindigkeitserhöhung ergibt sich z. B., daß durch die verzögernde Kettenübertragungsreaktion mit dem Monomeren die stationäre Konzentration der wachsenden Ketten auf etwa 40% des Wertes herabgesetzt wird, der ohne Stattfinden dieser Reaktion vorhanden wäre.

Es wird sehr aufschlußreich sein, auch andere Monomere in gleicher Weise zu untersuchen.