

SYNTHETISCHE LINEARE POLYMERE VII.*

KINETISCHER VERLAUF DER MIT INITIATOR-AKTIVATOR-SYSTEMEN AUSGELÖSTEN BLOCKPOLYMERISATION VON METHYLMETHACRYLAT

Von

I. GÉCZY und E. RÉTHY

Institut der Kunststoff- und Gummiindustrie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 18. Februar 1958)

Die zur Darstellung des kinetischen Verlaufes der Polymerisation benützten Kurven zeigen die mit der Polymerisation auftretenden Veränderungen einer meßbaren charakteristischen Angabe als Funktion der Zeit. Solche Angaben sind die Konzentrationsveränderungen (die Verminderung der Monomerenkonzentration, die Erhöhung der Polymerkonzentration), der Umsatz in Prozent, die Volumverminderung usw. Die kinetischen Kurven solcher Art sind im allgemeinen in folgende Typengruppen einteilbar [1] (Siehe Abb. 1).

Der kinetische Verlauf der mit Initiator-Aktivator-Systemen ausgelösten Blockpolymerisationen von Methylmethacrylat weicht meistens wesentlich von den oben angeführten Typen ab (Abb. 2—10): nach einem verhältnismäßig kurzen, steil ansteigenden Kurvenabschnitt folgt ein sich verflachender Teil und nachher erfolgt dann wieder, nach dem Durchlaufen des Inflexionspunktes ein steilerer Anstieg. (Die Verflachung und die Inflexion tritt beiläufig bei der 10—15%igen Umwandlung auf).

Die Untersuchung des Anfangsteiles der (bis zur 10—15%igen Umwandlung aufgenommenen) kinetischen Kurven (in den Abb. der ausgezogene Teil der unteren Kurven) führte zu dem Resultat, daß die Geschwindigkeit der Polymerisation in diesem Abschnitt annähernd mit dem Quadrat der Monomerenkonzentration proportional ist: $v_{br} \propto [M]^2$, daher ändert sich der reziproke Wert der Monomerenkonzentration annäherungsweise linear als Funktion der Zeit (die oberen Kurven der Abb. 2—10), u. zw. in den Fällen der untersuchten aus zwei, sowie der aus drei Komponenten zusammengesetzten Initiator-Aktivator-Systemen.

Bei solchen Systemen wurden Benzoylperoxyd, trim.-Acetonperoxyd und di-tert.-Butylperoxyd als Initiator, Dimethylanilin, p-Toluolsulfinsäure, Benzolsulfinsäure und Benzoin als Aktivator, und als Metallkomponenten mit wechselnder Wertigkeit Eisen- und Bleiresinaten verwendet. Das Initiator-Aktivator-Molverhältnis war im allgemeinen 1:1 (I, III, IV, V, VI, VII), fallweise setzten wir aber andere Wertgrößen ein (II, VIII, IX). Die Polymerisation wurde bei Zimmertemperatur und bei 40° C durchgeführt.

* Synthetische lineare Polymere VI.: Makromolekulare Chemie 25, 186 (1958).

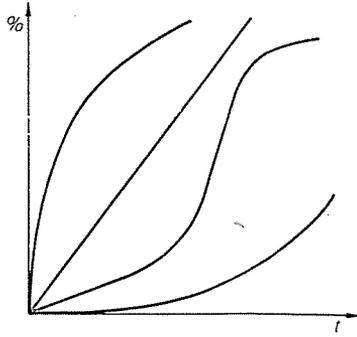


Abb. 1. Typische polymerisationskinetische Kurven

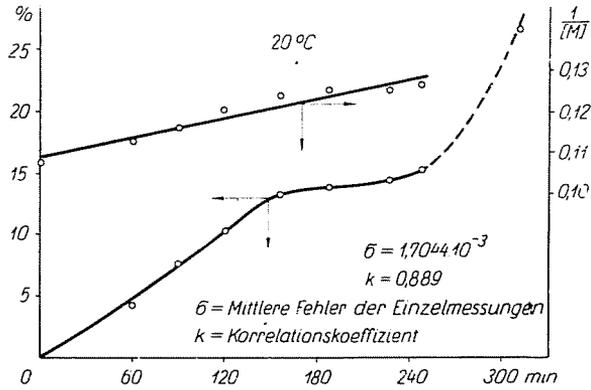
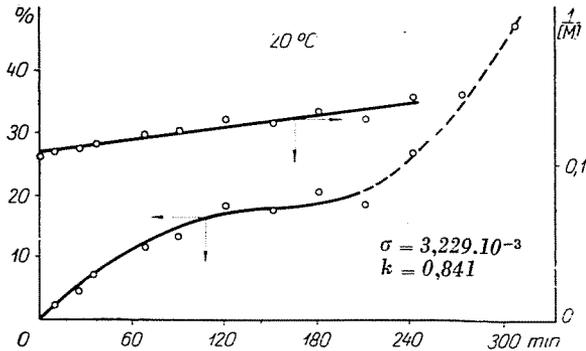
Abb. 2. Kinetischer Verlauf der Blockpolymerisation von Methylmethacrylat mit Benzoylperoxyd-Dimethylanilin. (σ = Mittlere Fehler der Einzelmessungen, k = Korrelationskoeffizient)

Abb. 3. Kinetischer Verlauf der Blockpolymerisation von Methylmethacrylat mit Benzoylperoxyd-p-Toluolsulfinsäure (1 : 2)

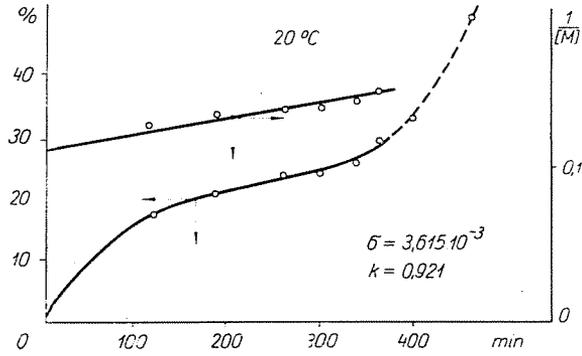


Abb. 4. Kinetische Kurve mit Benzoylperoxyd-p-Toluolsulfinsäure (1 : 1)

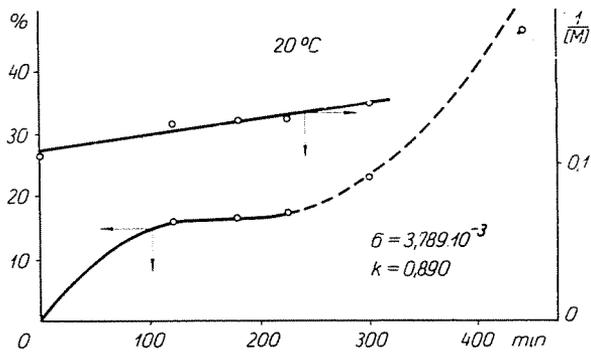


Abb. 5. Kinetische Kurve mit Benzoylperoxyd-Benzolsulfinsäure

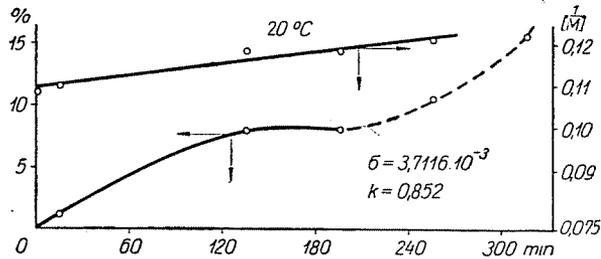


Abb. 6. Kinetische Kurve mit trim.-Acetonperoxyd-Benzoin-Fe(II)-resinat

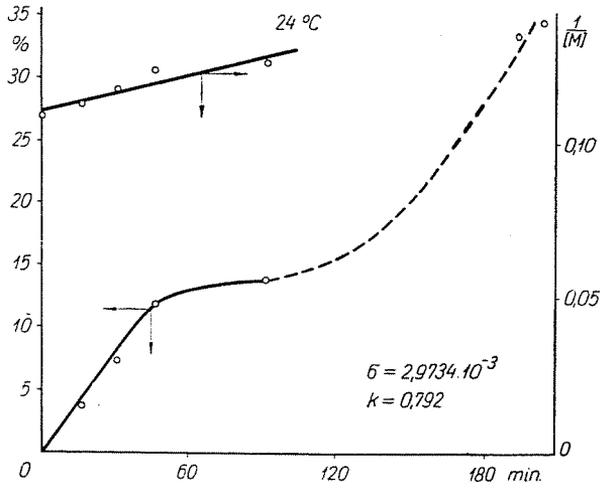


Abb. 7. Kinetische Kurve mit Benzoylperoxyd-Benzoin-Fe(II)-resinat

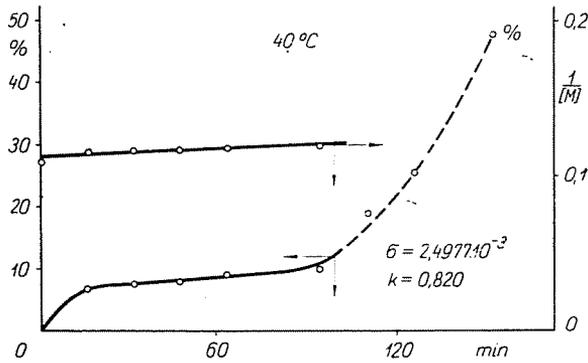


Abb. 8. Kinetische Kurve mit Benzoylperoxyd-Benzoin-Pb-resinat

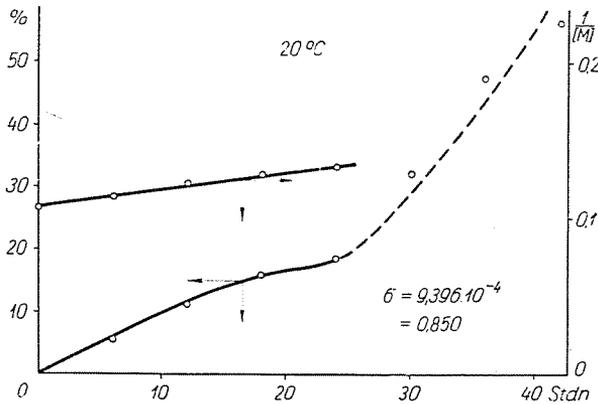


Abb. 9. Kinetische Kurve mit di-tert.-Butylperoxyd-Benzoin-Pb-resinat (20° C)

Meta
den
der
geär
Initi
Poly

stim
inne
dilat
Pho

der
daß
perio
auch
Rek
vern
gesch
gegeh
das M
sind

Die Umstände der Polymerisation (die Konzentration der Komponenten, Temperatur, Metallgehalt des Resinats usw.) sind im experimentellen Teil zu finden. (Tabellen I—IX.)

Trotzdem wir die Polymerisation unter ziemlich wechselnden Umständen und mit sehr voneinander abweichenden Systemen initiierten, hat sich der oben erwähnte Typ des Zeitablaufes der Reaktion im wesentlichen nicht geändert.

Ähnlich verlaufende kinetische Kurven wurden schon an der mit Initiator-Aktivator-Systemen durchgeführten Polymerisation von Monomer-Polymer-Mischungen von Methylmethacrylat beobachtet u. zw. mit dem Be-

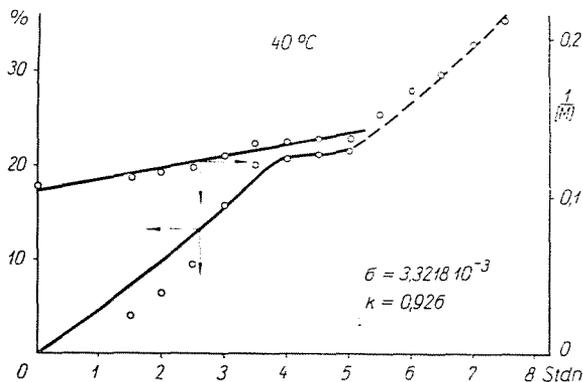


Abb. 10. Kinetische Kurve mit di-tert.-Butylperoxyd-Benzoin-Pb-resinat (40° C)

stimmen des Polymerisationsverlaufes durch Messen der Veränderung der inneren Reibung [2], sowie mit Bestimmen des Reaktionsablaufes mit Hilfe dilatometrischer Methode [3]. Ähnlicher kinetischer Verlauf wurde auch bei Photopolymerisation von Chloropren beobachtet [4].

Auswertung der Versuchsergebnisse

Der beobachtete Verlauf des Anfangsabschnittes (in den Abbildungen der ausgezogene Teil) der Polymerisationskurven kann derart gedeutet werden, daß — bei Anwendung von Initiator-Aktivator-Systemen — in der Anfangsperiode der Polymerisationsreaktion die kettenerregenden aktiven Radikale auch einen Kettenabbruch auslösen können, dagegen aber kommt eine Rekombination in der Anfangsperiode der Reaktion nicht vor. Demnach vermindert sich übergangsweise nach einer bestimmten Zeit die Reaktionsgeschwindigkeit eben als Folge des Kettenabbruchs.

Die Obigen können mathematisch in erster Annäherung folgendermaßen wiedergegeben werden:

Soll [R] das zunehmende Makroradikal-, [X] das kettenerregende Mikroradikal-, [M] das Monomer-, [I] die Initiator- und [A] die Aktivator-Konzentration bezeichnen.

Die einzelnen Elementarprozesse der Polymerisation beschreibenden Gleichungen sind die folgenden:

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1 [I] [A] - k_2 [X] [M] - k_3 [X] [R] - k_4 [X]^2 \quad (1)$$

$$\frac{d[R]}{dt} = k_2 [X] [M] - k_3 [X] [R] - k_6 [R]^2 \quad (2)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_2 [X] [M] - k_5 [R] [M] \quad (3)$$

Die den Anfangsteil der kinetischen Kurven beschreibende Gleichung kann auf Grund der Vorhergehenden folgendermaßen aufgestellt werden.

Wie bekannt ist $[R]$, sowie $[X] \ll [M]$. Als erste Annäherung gilt auch $\frac{d[X]}{dt} \cong 0$ und $\frac{d[R]}{dt} \cong 0$, : die Anzahl der Radikale ändert sich beachtenswert nicht im Laufe der Polymerisation.

Die Geschwindigkeit der die kettenerregenden Mikroradikale liefernden Reaktion kann in der ersten Annäherung als konstant angenommen werden, daher kann in der Gleichung (1) $k_1 [I] [A] = k'_1$ geschrieben werden.

Aus der nach unserer Annahme vernachlässigbaren Rekombination folgt, daß in der Gleichung (1) $k_4 [X]^2 = 0$ und in der Gleichung (3) $k_6 [R]^2 = 0$.

Die obigen Gleichungen können daher in die folgenden einfachen Formen gebracht werden :

$$k'_1 - k_2 [X] [M] - k_3 [X] [R] = 0 \quad (4)$$

$$k_2 [X] [M] - k_3 [X] [R] = 0 \quad (5)$$

$$k_2 [X] [M] + k_5 [R] [M] = -\frac{d[M]}{dt} \quad (6)$$

Der Wert von $[R]$ unmittelbar aus (5) ist

$$[R] = \frac{k_2}{k_3} [M]$$

Den so gefundenen Wert von $[R]$ in die Gleichung (4) eingesetzt ergibt für $[X]$

$$[X] = \frac{k'_1}{2 k_3 [M]}$$

Die so gefundenen Werte von $[R]$ und $[X]$ eingesetzt in (6) ergibt

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_2 k_5}{k_3} [M]^2 + \frac{k'_1}{2} \quad (7)$$

Aus Gleichung (7) ist unmittelbar zu ersehen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional mit dem Quadrat der Monomerenkonzentration ist. Nach dem Integrieren der Differentialgleichung (7) erhielt man die folgende annähernde Lösung :

$$\frac{1}{[M]} = \frac{k_2 k_5}{k_3} t + \frac{1}{[M]_0} = kt + \frac{1}{[M]_0}, \quad (8)$$

(1) worin $[M]$ = die momentane Monomerenkonzentration

t = die Reaktionszeit,

(2) $k = \text{Konstant} = \frac{k_2 k_3}{k_3}$

(3) $[M]_0$ = die Anfangskonzentration des Monomeren bedeuten.

Die Gleichung (8) stellt also einen linearen Zusammenhang zwischen $\frac{1}{[M]}$ und t fest, das heißt sie beschreibt unserer Voraussetzung entsprechend in zufriedenstellender Weise den Verlauf des Anfangsteiles der Reaktion.

Zum Beurteilen der Übereinstimmung zwischen den Berechnungen und Messungen haben wir auf den Abbildungen den Mittelfehler (σ) der Einzelmessungen sowie auch den Korrelationskoeffizienten (k) angegeben.

Der Zusammenhang kann natürlich nur für die Anfangsperiode der Polymerisation als gültig angesehen werden, wofür die für das Lösen der Differentialgleichung eingeführten vereinfachenden Voraussetzungen noch rationell sind. Mit dem Fortschreiten der Polymerisation werden die Verhältnisse immer komplizierter, d. h. die vorausgesetzten einfachen Umstände mehr und mehr ihre Gültigkeit im tatsächlichen Verlauf der Polymerisation verlieren. Daher ist es auch nicht zu erwarten, daß in der späteren Periode der Reaktion die mit dieser Methode errechneten Werte auch bei großen Umwandlungsgraden mit den gemessenen Werten übereinstimmen werden.

(4) Experimenteller Teil

(5) a) Die verwendeten Materialien

Methylmethacrylat, Dimethylanilin, Benzolsulfinsäure, p-Toluolsulfinsäure, Benzoin, di-tert.-Butylperoxyd waren puriss. Qualitäts-Präparate, deren physikalische Konstanten mit den Literaturdaten übereinstimmen. Sie hatten Handelsprovenienz.

(6) Die Metallresinate wurden nach [5] hergestellt. Der Metallgehalt des fertigen Resinates wurde durch Verbrennen bestimmt.

Das Benzoylperoxyd wurde nach der früher beschriebenen Methode gereinigt [6]. Das trim.-Acetonperoxyd stellten wir nach Bayer und Villiger [7] her.

b) Untersuchungsmethoden

Die Blockpolymerisation wurde mit Benzoylperoxyd-Dimethylanilin-System in der schon früher veröffentlichten Weise [2] durchgeführt. Das entstandene Polymer wurde mit Ausfällen bestimmt.

Die bei den Benzoylperoxyd-Benzolsulfinsäure und Benzoylperoxyd-p-Toluolsulfinsäure Systemen verwendeten Methoden stimmten auch mit unseren, mit denselben Systemen früher durchgeführten Versuchen überein [8]. Bei dem Benzoylperoxyd-Benzolsulfinsäure System wurde das Fortschreiten der Polymerisation auch durch Messungen des Brechungsindex verfolgt. Die erhaltenen Resultate zeigten eine gute Übereinstimmung mit den Werten der Fällungsmethode.

Bei den dreikomponenten Systemen gingen wir im wesentlichen den Vorhergehenden ähnlich vor.

(7) Vom Peroxyd, vom Benzoin und von den Metallresinaten stellten wir immer frische Stammlösungen her, von welchen wir errechnete Mengen in die zur Ausführung der Polymerisation benützten Ampullen eingewogen haben. Beim Einmessen der einzelnen Komponenten haben wir die Reihenfolge so gewählt, daß wir jedesmal das Peroxyd zuletzt einmaßen und die Zeitdauer der Polymerisation stets von diesem Zeitpunkt an berechneten. Die Bestimmung der Menge geschah nach der Fällungsmethode, jedoch abweichend von den Angaben des Vorigen gossen wir das Polymerisationsgemisch nicht in Methanol sondern in Hydrochinon enthaltendes Benzol und benützten zum Ausfällen des Polymeren leichtes Benzin.

(8)

Versuchsergebnisse

I. Benzoylperoxyd-Dimethylanilin

Zusammensetzung :

0,03 Mol/l Bz_2O_2
 0,03 Mol/l DMA

Temperatur : 20° C

Zeit in Min.	Umsatz (%)	$\frac{1}{[M]}$ $\frac{1}{Mol}$
0	0	0,1073
60	4,3	0,1122
90	7,4	0,1159
120	10,3	0,1197
156	12,9	0,1232
187	13,4	0,1240
227	14,0	0,1250
247	14,8	0,1261
310	27,1	—

II. Benzoylperoxyd-p-Toluolsulfinsäure

Zusammensetzung :

0,01 Mol/l Bz_2O_2
 0,02 Mol/l pTS

Temperatur : 20° C

Zeit in Min.	Umsatz (%)	$\frac{1}{[M]}$ $\frac{1}{Mol}$
0	0	0,1073
10	2,4	0,1077
25	4,2	0,1098
35	7,1	0,1133
68	11,7	0,1192
90	13,3	0,1214
120	18,2	0,1287
150	17,4	0,1274
180	20,5	0,1324
210	18,5	0,1292
240	26,6	0,1434
270	36,4	—
304	47,5	—

III. Benzoylperoxyd-p-Toluolsulfinsäure

Zusammensetzung :

0,01 Mol/l	Bz ₂ O ₂
0,01 Mol/l	pTS

Temperatur : 20° C

Zeit in Min.	Umsatz (%)	$\frac{1}{[M]}$ $\frac{1}{\text{Mol}}$
0	0	0,1073
120	17,4	0,1274
188	20,5	0,1324
260	23,5	0,1376
300	24,2	0,1385
340	26,0	0,1422
365	29,1	0,1485
400	32,9	—
464	49,5	—

IV. Benzoylperoxyd-Benzolsulfinsäure

Zusammensetzung :

0,02 Mol/l	Bz ₂ O ₂
0,02 Mol/l	BS

Temperatur : 20° C

Zeit in Min.	Umsatz (%)	$\frac{1}{[M]}$ $\frac{1}{\text{Mol}}$
0	0	0,1073
120	15,6	0,1274
180	16,2	0,1283
225	17,2	0,1299
300	22,6	0,1389
360	38,2	—
440	46,4	—

V. Trim.-Acetonperoxyd-Benzoin-Fe(II)-resinat

Zusammensetzung :

0,7 Mol% Trim.-Acetonperoxyd

2,1 Mol% Benzoin

0,01 Mol% Fe(II)-resinat (Fe-Gehalt : 5,95%)

Temperatur : 20° C

Zeit in Min.	Umsatz (%)	$\frac{1}{[M]}$ $\frac{1}{\text{Mol}}$
0	0	0,1073
15	1,3	0,1089
135	8,1	0,1170
195	8,1	0,1170
255	10,6	0,1202
315	15,2	—

VI. Benzoylperoxyd-Benzoin-Fe(II)-resinat

Zusammensetzung :

2% Benzoylperoxyd

1,5% Benzoin

0,5% Fe(II)-resinat (Fe-Gehalt : 6,4%)

Temperatur : 24° C

Zeit in Min.	Umsatz (%)	$\frac{1}{[M]}$ $\frac{1}{\text{Mol}}$
0	0	0,1073
15	3,8	0,1117
30	7,5	0,1162
45	12,0	0,1222
90	14,0	0,1250
190	33,5	—
200	34,6	—

VII. Benzoylperoxyd-Benzoin-Blei-resinat

Zusammensetzung :

2 % Benzoylperoxyd

1,5% Benzoin

0,5% Blei-resinat (Pb-Gehalt : 12,7%)

Temperatur : 40° C

Zeit in Min.	Umsatz (%)	$\frac{1}{[M]}$ $\frac{1}{\text{Mol}}$
0	0	0,1073
15	6,7	0,1152
30	7,2	0,1159
45	7,9	0,1168
60	8,7	0,1176
90	9,7	0,1191
105	18,7	—
120	25,3	—
145	47,6	—

VIII. Di-tert.-Butylperoxyd-Benzoin-Blei-resinat bei 20° C

Zusammensetzung :

8,0% Tert.-Butylperoxyd

1,0% Benzoin

0,4% Blei-resinat (Pb-Gehalt : 19,5%)

Temperatur : 20° C

Zeit in Stunden	Umsatz (%)	$\frac{1}{[M]}$ $\frac{1}{\text{Mol}}$
0	0	0,1073
6	5,4	0,1136
12	11,1	0,1209
18	15,7	0,1275
24	18,5	0,1319
30	32,1	—
36	47,5	—
42	56,1	—

IX. Di-tert.-Butylperoxyd-Benzoin-Blei-resinat bei 40° C

Zusammensetzung: ist dem vorigen Versuch gleich.

Temperatur: 40° C

Zeit in Stunden	Umsatz (%)	$\frac{1}{[M]}$ $\frac{1}{\text{Mol}}$
0	0	0,1073
1,5	4,0	0,1120
2,0	6,5	0,1149
2,5	9,6	0,1189
3,0	15,8	0,1277
3,5	20,1	0,1346
4,0	20,7	0,1356
4,5	21,1	0,1363
5,0	21,5	0,1369
5,5	25,4	—
6,0	27,9	—
6,5	29,7	—
7,0	33,0	—
7,5	35,4	—

Die Verfasser sprechen Professor Dr. R. BALLÓ sowohl für sein Interesse, als auch dafür, daß er die Durchführung dieser Versuche ermöglicht hat, ihren Dank aus.

Zusammenfassung

Es wurde der kinetische Verlauf der mit aus zwei bzw. drei Komponenten bestehenden Initiator-Aktivator-Systemen auslösbaren Blockpolymerisation von Methylmethacrylat untersucht. Die erhaltenen kinetischen Kurven zeigten dieselbe charakteristische Gestalt. Nach der verhältnismäßig kurzen und schnellen Anfangsperiode verminderte sich die Polymerisationsgeschwindigkeit allmählich (fast senkrechter Kurvenablauf) um später sich wieder zu vergrößern.

Es wurde auch mathematisch bewiesen, daß in der Anfangsperiode der Polymerisation die Reaktionsgeschwindigkeit mit der zweiten Potenz der Monomerenkonzentration proportional ist.

Dieser Zusammenhang kann auch mathematisch mit der Voraussetzung unterstützt werden, daß die initiierenden Radikale imstande sind im Anfangsstadium der Reaktion auch einen Kettenabbruch hervorzurufen.

Der lineare Zusammenhang zwischen $\frac{1}{[M]}$ und t konnte durch die Versuchsergebnisse in der Anfangsperiode der Reaktion mit guter Annäherung festgestellt werden.

Literatur

1. Siehe z. B., SCHILDKNECHT, C. E.: High Polymers X.: Polymer processes, N. Y. Interscience, 1956. S. 39, 54, 97—99 und 138.
2. RÉTHY, E.—GÉCZY, I.: Makromol. Chem. **25**, 176 (1958).
3. SCHROEDER, A.—SANTORIK, S.: Schw. Monatsztschr. für Zahnheilkunde **60**, 937 (1950).

4. Sc
5. H
6. M
7. B
8. G

BALL

4. SCHANTOROVITSCH, P. S.—MEDWEDIEW, S. S. : Ж. Ф. X. **21**, 1163 (1947).
5. HADERT, H. : Rezeptbuch für die Farben- und Lackindustrie I. O. Elsner Verl. Berlin, 1940. S. 48.
6. MONDVAI, I.—GÉCZY, I. : Acta Chim. Hung. **10**, 111 (1956).
7. BAEYER, A.—VILLIGER, V. : Ber. **39**, 859 (1900).
8. GÉCZY, I.—RÉTHY, E. : Makromol. Chem. **25**, 186 (1958).

Druckfehlerberichtigung

BALLÓ, R.—GÉCZY, I. : Synthetische Polymere IV. : Periodica Polytechnica [Ch] **2**, 99 (1958).
Seite 99. Zeile 6. lautet richtig wie folgt : (Eingegangen am 1. März 1957).

I. GÉCZY }
E. RÉTHY } Budapest, XI. Műgyetem rakpart 3. Ungarn.