

Inhibition der Radikalpolymerisation von Methylmethacrylat mit Tetraphenylhydrazin

^aE. BORSIG, ^bM. FISCHEROVÁ und ^aJ. RYCHLÝ

^aInstitut für Polymere der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Bratislava 9

^bForschungsinstitut für Erdöl und Kohlenwasserstoffgase,
Bratislava 23

Eingegangen am 25. November 1969

Es wurden die Inhibitionswirkungen des Tetraphenylhydrazins bei der Polymerisation von Methylmethacrylat, die durch Benzoylperoxid bei 60°C initiiert wird, untersucht. Tetraphenylhydrazin beschleunigt im Polymerisationsprozeß die Zersetzung des Benzoylperoxids und inhibiert die Wachstumsreaktion der Polymerisation. Es wurde keine Proportionalität zwischen den Inhibitionsperioden und der Konzentration des Initiators festgestellt. Man folgert daraus, daß auch die Zersetzungsprodukte des Tetraphenylhydrazins überdies die Zersetzung des Benzoylperoxids erheblich beschleunigen und sich an den Übertragungsreaktionen bei der Polymerisation beteiligen.

In benzoyl peroxide initiated polymerization of methyl methacrylate the inhibition effects of tetraphenylhydrazine were examined at 60°C. Tetraphenylhydrazine was found to accelerate the decomposition of benzoyl peroxide in the polymerization process and to inhibit the growth reaction of polymerization. No proportionality between the inhibition periods and concentration of the initiator was observed. It is assumed that even the decomposition products of tetraphenylhydrazine accelerate decomposition of the benzoyl peroxide and are involved in the polymerization transfer reactions.

Vom Tetraphenylhydrazin (TPHy) ist es bekannt, daß es in Lösung bereits bei Temperaturen, wie sie bei der Radikalpolymerisation von Vinylmonomeren [1—5] laufend angewendet werden, zu Diphenylaminradikalen dissoziiert.

Vom Gesichtspunkt der Reaktion des TPHy mit Initiatoren erwartete man eine Beschleunigung der Zersetzung des Benzoylperoxids in Gegenwart von TPHy in analoger Weise, wie diese im Falle der Amine bekannt ist. *Nozaki* und *Bartlett* [6] stellten fest, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des Benzoylperoxids in Benzol in Gegenwart von TPHy um ein Mehrfaches beschleunigt werden kann. Es wurde der Einfluß des TPHy mit jenem von einigen anderen Stoffen verglichen, die bei der thermischen Zersetzung weniger reaktive Radikale für die thermische Polymerisation von Styrol darbieten. TPHy erwies sich als ein schwacher Inhibitor, demgegenüber brachten Hexaphenyläthan, Pentaphenyläthan und Diphenyldisulfid eine bestimmte Initialfähigkeit zum Ausdruck [7].

Melville und *Bickel* [8] maßen die Inhibitionsperioden bei der photoinitiierten Polymerisation des Butylacrylats in Gegenwart von TPHy. Sie stellten einen ungewöhnlichen Verlauf der inhibierten Polymerisation fest; nach der Inhibitionsperiode überschritt das Anwachsen der Polymerisationsgeschwindigkeit stetig auch die Geschwindigkeit der nicht inhibierten Polymerisation.

Obwohl auch bereits vorher die Inhibitionswirkungen des TPHy bekannt waren, gibt es dennoch keine ausreichenden Berichte über dessen Nutzbarmachung bei

kinetischen Studien von Radikalpolymerisationen. Unserer Arbeit liegt die Absicht zugrunde, nachzuprüfen, ob TPHy für derartige kinetische Studien als Inhibitor geeignet erscheint.

Experimenteller Teil

Der Verlauf der Polymerisation des Methylmethacrylats wurde in zugeschmolzenen Glasampullen durch die gravimetrische Methode untersucht. Benzoylperoxid und Methylmethacrylat wurden in üblicher Weise von Verunreinigungen befreit. Tetraphenylhydrazin wurde gemäß [9] aus Diphenylamin hergestellt und aus einem Gemisch von Benzol—Methanol umkristallisiert.

Für die quantitative Bestimmung des Benzoylperoxids wurde die Siggische Methode benutzt [10]. Das Durchschnittsmolekulargewicht des Polymethylmethacrylats wurde in Toluol bei 25°C ermittelt. Das Ubbelohde-Verdünnungviskosimeter wies eine Ausflußzeit des reinen Lösungsmittels von 63 Sekunden auf. Die Messung wurde bei vier Konzentrationen vorgenommen und bei den erhaltenen Angaben eine Korrektur auf die kinetische Energie durchgeführt. Für die Berechnung des Durchschnittsmolekulargewichts wurde die Beziehung $[\eta] = k' M^{\nu}$ verwendet; folgende Werte der Konstanten wurden benutzt: $k' = 7,1 \cdot 10^{-5}$ und $\nu = 0,73$ [11].

Ergebnisse und Diskussion

Die Inhibitionseigenschaften des TPHy wurden im Zusammenhang mit dessen Beschleunigung der Zersetzung des Benzoylperoxids bei der Polymerisation des Methylmethacrylats bei 60°C untersucht. Es wurde die Abnahme des Benzoylperoxids in der Inhibitionsperiode und nach ihr gemessen, wenn die Polymerisation des Methylmethacrylats bereits eingetreten ist.

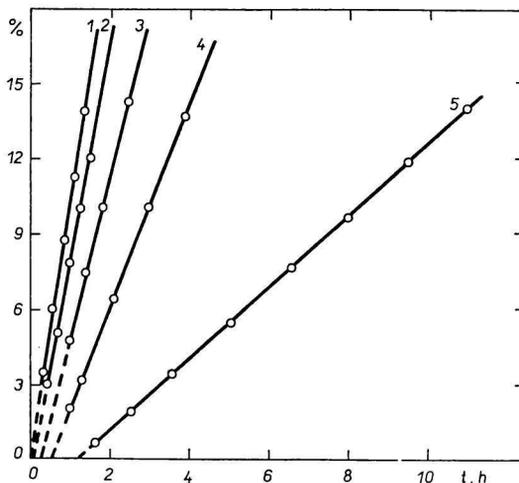


Abb. 1. Verlauf der Polymerisation des Methylmethacrylats, initiiert durch $1,94 \cdot 10^{-2}$ mol l^{-1} Benzoylperoxid bei 60°C und bei verschiedener Konzentration des TPHy. 1. ohne TPHy; 2. $0,56 \cdot 10^{-3}$ mol l^{-1} ; 3. $1,12 \cdot 10^{-3}$ mol l^{-1} ; 4. $1,68 \cdot 10^{-3}$ mol l^{-1} ; 5. $2,80 \cdot 10^{-3}$ mol l^{-1} TPHy.

Falls man annimmt, daß während der Inhibitionsperiode die Gesamtmenge des TPHy in der Inhibitionsreaktion verbraucht wird (Abb. 1, Kurve 5) und wenn diese Menge mit der Abnahme des Benzoylperoxids verglichen wird, die der aus Abb. 2 abgelesenen Inhibitionsperiode entspricht, dann werden Benzoylperoxid und TPHy annähernd im Verhältnis 1 : 1 verbraucht. Von Benzoylperoxid wurden zersetzt $0,24 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ und von TPHy $0,28 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ bei 60°C .

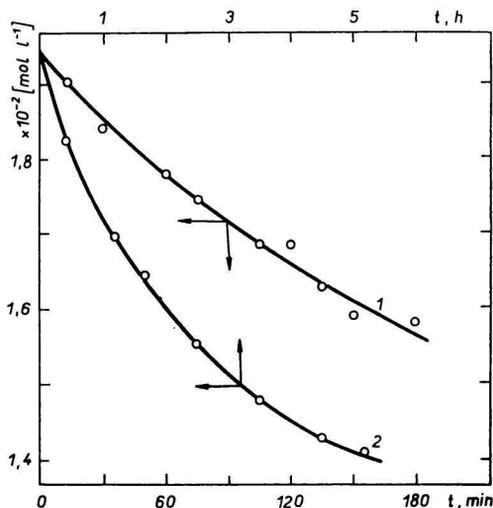


Abb. 2. Abhängigkeit der Konzentrationsabnahme des Benzoylperoxids von der Zeit bei der Polymerisation des Methylmethacrylats, initiiert durch Benzoylperoxid in einer Konzentration von $1,94 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ bei 60°C und bei verschiedenen Anfangskonzentrationen des TPHy.

1. $0,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; 2. $2,80 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ TPHy.

Von diesem Verhältnis jedoch kann man beim Ableiten des Reaktionsmechanismus des angeführten Polymerisationsprozesses nicht ausgehen. Vom Gesichtspunkt der Zersetzung des Benzoylperoxids ist es erforderlich, auch die Reaktionsprodukte des TPHy in Betracht zu ziehen, wenn man das Faktum erklären will, daß die Zersetzung des Benzoylperoxids noch weit hinter der Inhibitionsperiode beträchtlich groß ist. Aus Abb. 2, Kurve 2, geht hervor, daß noch in der Zeit von 100 Minuten, d. i. 30 Minuten nach der Inhibitionsperiode, die Momentangeschwindigkeit der Zersetzung des Benzoylperoxids $3,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 60°C beträgt, wobei die berechnete Geschwindigkeit der Spontanzersetzung des Benzoylperoxids in gleicher Konzentration (in der 100. Minute) in Benzol bei der gleichen Temperatur nur $4,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ausmacht [12].

Die bedeutsame Teilnahme der Reaktionsprodukte der Zersetzung des TPHy kommt auch beim Antritt der Polymerisationsreaktionen zum Ausdruck, was sich in einer Erniedrigung der Polymerisationsgeschwindigkeit nach der Inhibitionsperiode mit anwachsender Anfangskonzentration des TPHy äußert. Wir begründen dies damit, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit nach der Inhibitionsperiode erheblich kleiner ist als sie der Momentankonzentration des Initiators entsprechen

würde. So ist z. B. nach der Inhibitionsperiode im Falle einer Anfangskonzentration des Benzoylperoxids von $1,94 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ und des TPHy von $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ (Tabelle 1 und Abb. 2, Kurve 2) die Konzentration des Benzoylperoxids $1,57 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$. Gemäß der Korrelationsbeziehung für die Polymerisationsgeschwindigkeit des durch Benzoylperoxid initiierten Methylmethacrylats bei der angeführten Konzentration bei 60°C sollte diese um $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ betragen, die beobachtete Geschwindigkeit betrug jedoch nur $0,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Tabelle 1). Die Reaktions-

Tabelle 1

Wirkung des Tetraphenylhydrazins auf die Polymerisation des Methylmethacrylats bei 60°C und bei einer Anfangskonzentration des Benzoylperoxids von $1,94 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$

TPHy $\times 10^3$ [mol l ⁻¹]	Inhibitionsperiode [Min]	Polymerisationsgeschwindigkeit nach der Inhibitionsperiode $V_p \times 10^4$ [mol l ⁻¹ s ⁻¹]
0	—	2,7
0,56	4	2,2
1,12	14	1,6
1,68	30	1,1
2,80	70	0,4

produkte der Zersetzung des TPHy wirken als Regler des Durchschnittsmolekulargewichts des Polymethylmethacrylats, wie dies aus Tabelle 2 zu ersehen ist. Mit ansteigender Anfangskonzentration des TPHy erniedrigt sich der Durchschnittspolymerisationsgrad des Polymethylmethacrylats. Das beträchtlichere Anwachsen des Durchschnittspolymerisationsgrads mit der Konversion bei niedrigeren Anfangskonzentrationen des TPHy hängt mit dem rascheren Verbrauch dessen Reaktionsprodukte im Verlauf der Polymerisation zusammen.

Tabelle 2

Durchschnittsmolekulargewicht des Polymethylmethacrylats, polymerisiert in Gegenwart von TPHy und einer konstanten Konzentration des Benzoylperoxids von $1,94 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$

TPHy $\times 10^3$ [mol l ⁻¹]	Konversion [%]	Durchschnittsmolekulargewicht
0,56	7	312 000
	12,8	430 000
1,12	6,8	242 000
	11	257 000
1,68	3,4	92 000
	7,6	172 000
2,80	10,3	145 000

Ein weiterer komplizierender Faktor der Wirkung des TPHy als Inhibitor der Polymerisation ist die nichtlineare Abhängigkeit der Inhibitionsperioden von der Konzentration des Inhibitors (Abb. 3). Wir haben angenommen, daß sich bei Anwen-

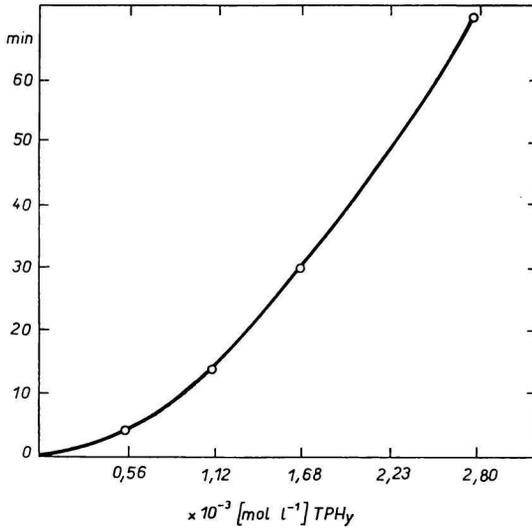


Abb. 3. Abhängigkeit der Inhibitionsperioden von der Anfangskonzentration des TPHy bei der Polymerisation des Methylmethacrylats bei 60°C und bei einer konstanten Anfangskonzentration des Benzoylperoxids von $1,94 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$.

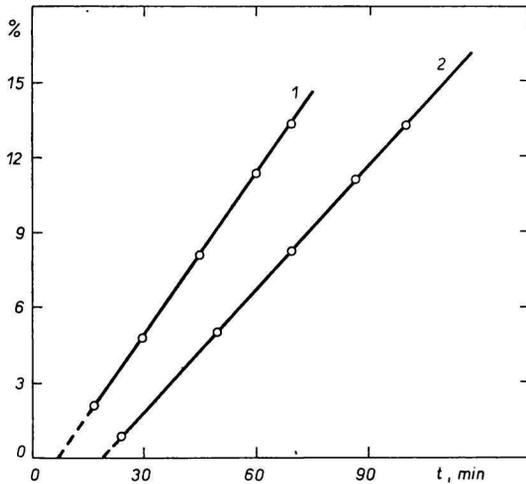


Abb. 4. Verlauf der Polymerisation des Methylmethacrylats bei 60°C, initiiert durch Cetylazobisisobutytrat in einer Konzentration von $2,91 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ und in Anwesenheit verschiedener Anfangskonzentrationen von TPHy.

1. $1,68 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$; 2. $2,80 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$.

dung nichtperoxidischer Initiatoren, wie dies Cetylazobisisobutyrat ist, die Verhältnisse durch die Ausschließung der Reaktion der Peroxide mit den Aminen vereinfachen werden (Abb. 4). Jedoch auch in diesem Falle wurde keine Linearität zwischen der Korrelation des Inhibitors und den Inhibitionsperioden erreicht.

TPHy ist demnach für das Studium der Kinetik der Polymerisation hauptsächlich in Systemen mit einem peroxidischen Initiator nicht geeignet. Der Nachteil des TPHy als Inhibitor ist dessen zu gleicher Zeit erfolgende Teilnahme an mehreren Reaktionen sowie auch das Faktum [13–15], daß TPHy ein unbeständiger Stoff ist, der sich in Lösung bei den üblichen Temperaturen, die bei Radikalpolymerisationen zur Anwendung gelangen, in verschiedene Produkte zersetzt, meistens ohne eine chemische Teilnahme des Lösungsmittels, unter Bildung von Diphenylamin, des 9,10-Dihydro-9,10-diphenylphenazins des *o*-Semidins und der Oligomere von ähnlicher Struktur. Die Entstehung dieser Stoffe kann die Ursache dafür sein, daß TPHy die Polymerisation überhaupt nicht initiiert [7].

Literatur

1. Lewis G. N., Lipkin D., *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 3232 (1941).
2. Franzen V., *Justus Liebig's Ann. Chem.* **604**, 251 (1957).
3. Das R. M., Parahar A. V., Venhataraman B., *Proc. Indian Acad. Sci.* **53A**, 273 (1961).
4. Tüdös F., Azori M., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **34**, 61 (1962).
5. Neugebauer F. A., Fischer P. H. H., *Chem. Ber.* **98**, 844 (1965).
6. Nozaki K., Bartlett P. D., *J. Amer. Chem. Soc.* **68**, 1686 (1946).
7. Bartlett P. D., Nozaki K., *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 2299 (1947).
8. Melville H. V., Bickel A. F., *Trans. Faraday Soc.* **45**, 1049 (1949).
9. Weygand C., *Organic Preparations*, S. 244. Interscience Publishers, New York 1945.
10. Mitchell J., Kolthoff J. M., Proskauer E. S., Weisberger A., *Organic Analyses*, Vol. 4, S. 20. Interscience Publishers, New York—London 1960.
11. Kurata M., Stockmayer W. H., *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* **3**, 1451 (1959).
12. Brandrup J., Immergut E. H., *Polymer Handbook IV*, S. 28. Interscience Publishers, New York—London 1966.
13. Cain C. K., Wiselodge F. Y., *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 1163 (1946).
14. Musso H., *Chem. Ber.* **92**, 2862 (1959).
15. Johnston K. M., Williams G. H., Williams H. J., *J. Chem. Soc.* **B1966**, 1144.

Übersetzt von K. Ullrich