

# Beiträge zur Kinetik der Indenpolymerisation. III. Über den Einfluss molekularen Sauerstoffes auf die Indenpolymerisation

V. GUTMANN, *Institut für physikalische Chemie der technischen Hochschule in Wien*

ÜBER die Beeinflussung von Polymerisationsreaktionen durch Sauerstoff liegen grösstenteils nur qualitative Angaben vor.<sup>1</sup> Sie besagen, dass in den meisten Fällen eine Reaktionsbeschleunigung eintritt und darüber hinaus noch andere Reaktionen verlaufen, wobei Produkte entstehen, über deren Natur noch keine genauen Aussagen gemacht wurden.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Versuch unternommen, den Verlauf der durch Sauerstoff beeinflussten Polymerisationsreaktion von Inden kinetisch zu verfolgen. Dabei ergab sich—wie gleich vorweggenommen sei—dass neben der durch Sauerstoff beschleunigten Selbstpolymerisation\* eine Polymerisation unter Einbau von Sauerstoff erfolgt, die man als Autoxydation oder vielleicht noch besser als Oxypolymerisation bezeichnen kann, da der Name Heteropolymerisation bereits anderweitig vergeben ist. Daher war es notwendig, nicht nur die Konzentration (Druck) des Sauerstoffes und die Temperatur bei den kinetischen Messungen zu variieren, sondern auch die Produkte der beiden nebeneinander verlaufenden Reaktionen d.h. sowohl das reine Polymerisat, als auch das Oxypolymerisat getrennt zu erfassen und ihre Mengen und mittlere Molekulargewichte als Funktion der Reaktionszeit zu ermitteln.

<sup>1</sup> C. Engler und I. Weissberg, *Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation*, Vieweg, Braunschweig 1904. R. Willstätter und E. Sommerfeld, *Ber.*, **46**, 2952 (1913). L. Lautenschläger, Dissertation, Karlsruhe, 1913. H. N. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 568 (1928). H. Staudinger, *Ber.*, **58**, 1075 (1925). N. A. Milas, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.*, **14**, 844 (1928). H. Staudinger, M. Brunner, und W. Feisst, *Helv. chim. acta*, **13**, 822 (1930). H. N. Stephens, *Ber.*, **64**, 637 (1931). H. Staudinger und A. Schwalbach, *Ann.*, **488**, 35 (1931). N. D. Zelinsky und P. P. Borissow, *Ber.*, **63**, 2362 (1930). H. S. Taylor und A. A. Vernoon, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 2527 (1931). C. R. Houtz und H. Adkins, *ibid.*, **55**, 1609 (1933). T. Wagner-Jauregg, *Ber.*, **63**, 3213 (1930). H. Staudinger und A. Lautenschläger, *Ann.*, **488**, 1 (1931). H. Staudinger und R. Ritzentaler, *Ber.*, **68**, 455 (1935). J. W. Breitenbach, *Handbuch der Katalyse*, hrsg. von G. M. Schwab, VII, 1. Hälfte, S. 304 ff., Springer, Wien, 1943. E. Baroni, *ibid.*, S. 446 ff. H. E. Thompson und R. E. Burck, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 711 (1935). G. V. Schulz und F. Blaschke, *Z. physik. Chem.*, **B50**, 305 (1941). R. G. W. Norrish und E. F. Brookmann, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **171**, A147 (1939). H. Stobbe und G. Posnjak, *Ann.*, **371**, 259 (1919). S. Goldschmidt und H. Freudenberg, *Ber.*, **67**, 1589 (1934). K. Ziegler und L. Ewald, *Ann.*, **304**, 162 (1933).

\* Die wir bei Abwesenheit von O<sub>2</sub>, also unter N<sub>2</sub> oder in Vacuum als "normale" bezeichnen würden.

## VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Gereinigtes Inden (vgl. die Arbeit I dieser Reihe) wurde in zwei Schüttelenten bei konstanter Temperatur unter reinem Sauerstoff geschüttelt. Die kleinere Ente war mit einer graduierten Bürette verbunden, an der die zeitliche Aufnahme des Sauerstoffes laufend verfolgt werden konnte, während aus der grösseren Ente zu verschiedenen Zeiten gewisse Mengen des Reaktionsproduktes entnommen werden konnten.

Die Untersuchung der flüssigen Reaktionsprodukte wurde folgendermassen durchgeführt: Ein bestimmter Anteil wurde eingewogen und mit Methylalkohol in grossem Überschuss versetzt, wobei Poly-Inden als weisser Niederschlag ausfiel und abgesaugt werden konnte. Nach dem Trocknen im Vakuum wurde dessen Menge bestimmt und das mittlere Molekulargewicht kryoskopisch gemessen. Vom Filtrat wurde zunächst das Fällungsmittel im Vakuum abgedampft und nach Zugabe einer bestimmten Menge Hydrochinon (etwa 0.5 g.), das ein Fortschreiten der Reaktion in unkontrollierbarer Weise verhindert,<sup>2</sup> die Temperatur auf etwa 60°C. erhöht, wobei bei 10 Torr das noch vorhandene Monomere überging. Im Kolben blieb das Oxypolymerisat als eine bei Raumtemperatur feste, gelbbraun gefärbte Masse zurück, deren Menge ausgewogen wurde.

## VERSUCHSERGEBNISSE UND DISKUSSION

## 1. Selbstpolymerisation in Gegenwart von Sauerstoff

Die Polymerisation von Inden, die rein thermisch bei 30°C., bzw. 40°C. praktisch überhaupt nicht stattfindet, verläuft unter dem Einfluss molekularen Sauerstoffes mit beachtlicher Geschwindigkeit. Sie wird also durch Sauerstoff um mehrere Grössenordnungen beschleunigt. Dabei tritt, wie Abb. 1 zeigt, eine charakteristische Induktionsperiode auf, nach deren Ablauf die Polymerisation mit maximaler Geschwindigkeit, annähernd nach der ersten Ordnung im Bezug auf Inden verläuft, wobei die Hauptmenge umgesetzt wird. Verlegt man den Zeitnullpunkt an das Ende der Induktionsperiode so lassen sich die folgenden Geschwindigkeitskoeffizienten für eine Reaktion erster Ordnung errechnen:

$$\text{für } 30^{\circ}\text{C.} \quad k = 1.43 \times 10^{-5} \text{ min.}^{-1}$$

$$\text{für } 40^{\circ}\text{C.} \quad k = 6.02 \times 10^{-5} \text{ min.}^{-1}$$

Die Reaktion ist in dem untersuchten Druckbereich (0.2 und 1.0 Atm.) unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck, verläuft also hinsichtlich dieser Komponente nach der nullten Ordnung.

Die in der Induktionsperiode stark ansteigende Reaktionsgeschwindigkeit beginnt nach einem Umsatz von 12 Gew.-% der monomeren Ausgangssubstanz wieder abzunehmen und strebt einem Grenzwert zu (Abb. 1).

Dass die hohe Reaktionsgeschwindigkeit auf den Einfluss des molekularen

<sup>2</sup> H. Mark und R. Raff, *Z. physik. Chem.*, **B31**, 275 (1936). J. W. Breitenbach, A. Springer, und K. Horeischy, *Ber.* **71**, 1438 (1938). J. W. Breitenbach und K. Horeischy, *ibid.*, **74**, 1386 (1941). W. Kern und K. Feuerstein, *J. prakt. Chem.*, **158**, 186 (1941). J. W. Breitenbach und H. L. Breitenbach, *Ber.*, **75**, 505 (1942).

Sauerstoffs zurückzuführen ist, zeigten Versuche mit Inden, das bei 40°C.—wo die thermische Selbstpolymerisation zu vernachlässigen ist—mit Sauerstoff in der Schüttelzelle durch bestimmte Zeiten vorbehandelt war und der thermischen Selbstpolymerisation bei 150°C. unter den gleichen Bedingungen (Stickstoff) überlassen wurde, wie in Arbeit I. Das so vorbehandelte Inden, das gelb gefärbt war und bereits etwas Polymere enthielt (0.3 bzw. 1.3 Gew.-%),\* zeigt anfänglich eine typische Reaktionsbeschleunigung (Abb. 2), die aber sehr bald abnimmt um schliess

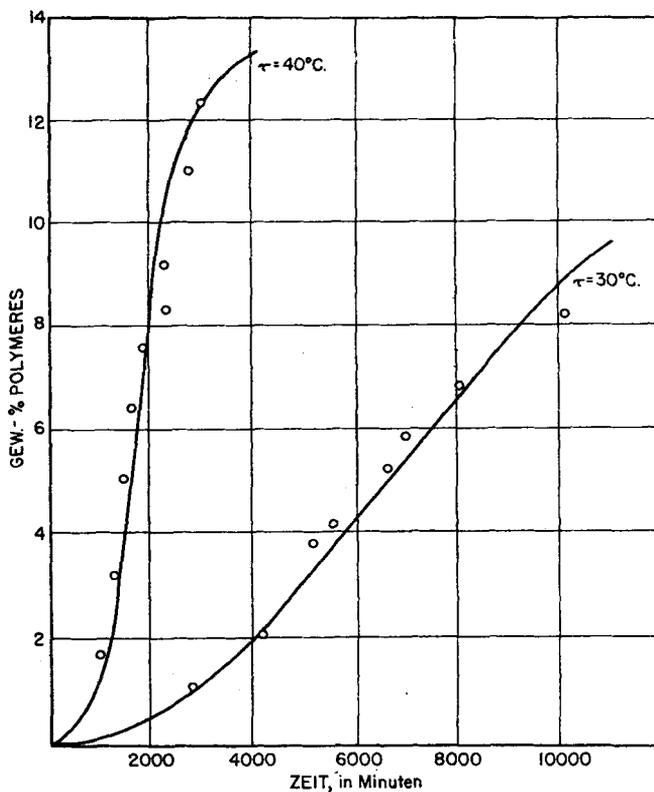


Abb. 1. Polymerisation unter Sauerstoff, Druck = 1 atm.

lich einer konstanten Reaktionsgeschwindigkeit zu weichen, die mit der der thermischen Selbstpolymerisation des unvorbehandelten Indens (untere Kurve) identisch ist (Parallelwerden der beiden Kurvenäste).

Damit ist erwiesen, dass der Sauerstoff—zumindest bei 40°C.—nicht unmittelbar einwirkt, sondern zunächst labile Zwischenprodukte liefert, die durch besondere Reaktionsbereitschaft ausgezeichnet sind (Primäroxyde). Während einer vorgegebenen Berührungsdauer des Indens mit dem Sauerstoff in begrenzter Menge entstehend, veranlassen sie die Bildung einer selbst wieder begrenzten Menge von Polymerisat bzw. Oxypolymerisat. Um diese sich neben der rein thermischen Selbstpolymerisierung bildende und dann konstant bleibende Menge unterscheiden

\* Die Menge an Oxypolymerisat wurde nicht ermittelt.

sich die Ordinaten der geradlinigen Kurvenstücke in Abbildung 2. Der aus diesen Primäroxyden wahrscheinlich in das Oxypolymerisat übernommene Sauerstoff wird also durch die Reaktion verbraucht, er ist kein Katalysator, sondern kann nur als "Aktivator" bezeichnet werden.<sup>3</sup>

Die mittleren Molgewichte der bei diesen Reaktionen entstehenden Produkte liegen zwischen 450 und 550, ähnlich den Molekülgrößen der Polymerisationsprodukte, die anderweitig<sup>4</sup> bei Anwesenheit organischer Peroxyde erhalten wurden.

Es sei bei dieser Gelegenheit bemerkt, dass die merkwürdige Anomalie, die Zvetkov und Frisman<sup>5</sup> bei der Polymerisation von Styrol beobachtet haben, nämlich das Auftreten eines Polymeren in geringer Konzentration, die mit der Zeit wieder abnimmt, wohl nur durch solche Primäroxyde bedingt ist, die deshalb anwesend sein konnten, weil die genannten Forscher unter Luftzutritt gearbeitet haben. Da in zahlreichen Fällen als erste Einwirkungsprodukte des Sauerstoffes auf den organischen Reaktionspartner Peroxyde auftreten,<sup>3</sup> ist es nicht ausgeschlossen, dass es sich auch in diesem Falle um solche handelt. Da diese Produkte äusserst labile Zwischenverbindungen sind, gestaltet sich ihre Isolierung schwierig. Obwohl also qualitativ die Gegenwart von Peroxyden mit Ferrosulfat und Ammonrhodanid<sup>6</sup> nachgewiesen werden konnte, so ist damit noch lange nicht gesagt, dass es die eigentlichen Aktivatoren (Primäroxyde) sind, die diese Reaktion geben. Die Annahme, dass diese Primäroxyde peroxydischen Charakter tragen, wird vielleicht durch die Ähnlichkeit der Ergebnisse mit denen von J. W. Breitenbach und G. Bremer<sup>4</sup> bei den Versuchen der Beschleunigung der Indenpolymerisation mit Benzoylperoxyd und seinen Derivaten, gestützt. Auch die Induktionsperiode ist durch die Bildung der Primäroxyde bedingt.

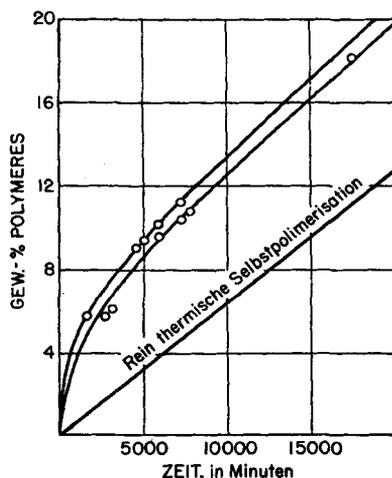


Abb. 2. Polymerisationsbeschleunigung durch primäre Inden-Sauerstoff-Verbindung.

## 2. Sauerstoffaufnahme

Abbildung 3 zeigt den zeitlichen Verlauf der Sauerstoffaufnahme. Die Form der Kurve ist derjenigen der daneben verlaufenden Polymerisation (Abb. 1) durchaus ähnlich. Nach einer ebenso langen Induktionsperiode verläuft auch die Sauerstoffaufnahme mit maximaler Geschwindigkeit, um nach einem Umsatz von etwa 500 Millimolen Sauerstoff pro Mol Inden abzuklingen und nach einer Aufnahme von beinahe 700 Millimolen Sauerstoff pro Mol Inden einem Endwert zuzustreben.

<sup>3</sup> A. Rieche, *Handbuch der Katalyse*. Hrsg. von G. M. Schwab, VII., 1. Hälfte, S. 157 ff., Springer, Wien, 1943.

<sup>4</sup> J. W. Breitenbach und G. Bremer, *Ber.*, 76, 1124 (1943).

<sup>5</sup> W. Z. Zvetkov und E. Frisman, *Acta Physicochim.* U.R.S.S., 21, 978 (1946).

<sup>6</sup> J. A. C. Yule and C. P. Wilson, *Ind. Eng. Chem.*, 23, 1254 (1931).

Ähnliche Ergebnisse wurden bereits beim Styrol und Cyklohexen gefunden.<sup>7</sup>

Die Sauerstoffaufnahme ist—wie die daneben verlaufende reine Polymerisation—vom Sauerstoffpartialdruck unabhängig. Es ist jedoch bemerkenswert,

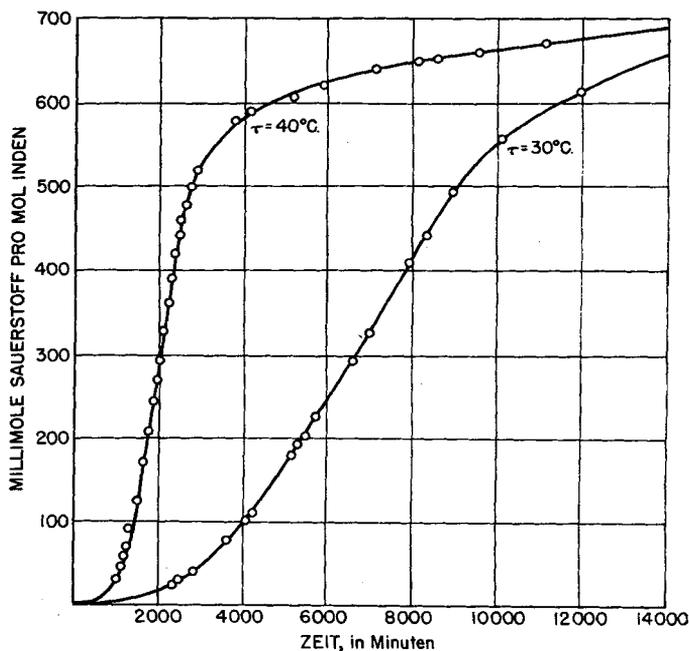


Abb. 3. Bruttoverlauf der Sauerstoffaufnahme.

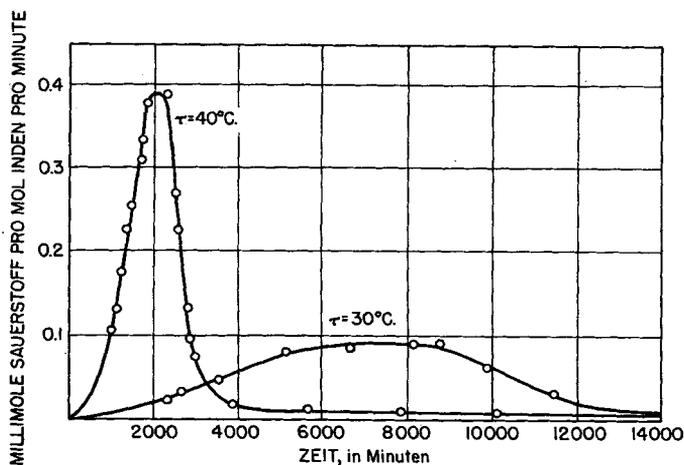


Abb. 4. Reaktionsgeschwindigkeit der Bruttosauerstoffaufnahme von reinem Inden.

dass die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme etwa fünfmal grösser ist, als die der Polymerisation.

<sup>7</sup> N. A. Milas, *Proc. Natl. Acad. Sci., U. S.*, 14, 844 (1928). H. Staudinger und L. Lautenschläger, *Ann.*, 488, 1 (1931). C. R. Houtz und H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 1609 (1933). J. W. Breitenbach, A. Springer, und K. Horeischy, *Ber.*, 71, 1438 (1938). N. D. Zelinsky und P. P. Borissow, *ibid.*, 63, 2362 (1930).

## 3. Die Oxydationsprodukte (Oxypolymerisate)

Die durch das eingangs beschriebene Destillationsverfahren isolierten Reaktionsprodukte sind gelbbraun gefärbte, bei Raumtemperatur feste und spröde Substanzen, die beim Erwärmen zu einer zähen Masse erweichen. Nimmt man nun an, dass der gesamte durch die Reaktion verbrauchte Sauerstoff in diesen Produkten enthalten ist, so lässt sich als Differenz der Auswaage und der bis zu diesem Zeitpunkt erfolgten Sauerstoffaufnahme, die darin gebundene Menge Inden errechnen. Wie die Rechnung zeigte, besteht nun in diesen Produkten eine einfache Stöchiometrie zwischen Inden und Sauerstoff im Verhältnis 1:1 (Abb. 5).

Es reagierten somit jeweils ein Mol Inden mit einem Mol Sauerstoff. Die aus Tabelle I und Abbildung 5 ersichtlichen Abweichungen zwischen den aus der Sauerstoffaufnahme errechneten und den tatsächlich gefundenen Werten, die bis zu etwa 10 Rel.-% betragen, sind entweder durch die Unvollkommenheit der Destillationsmethode bedingt oder aber dadurch, dass gewisse Mengen von Sauerstoff unter Bildung niederer Oxydationsprodukte reagieren, die bei der Vakuumdestillation mit dem noch vorhandenen Monomeren übergehen.

Verlegt man den Zeitnullpunkt der Reaktion an das Ende der Induktionsperiode, so lässt sich die Reaktion in grober Annäherung als eine solche erster Ordnung im Bezug auf Inden darstellen. Tabelle II zeigt die so errechneten Geschwindigkeitskoeffizien-

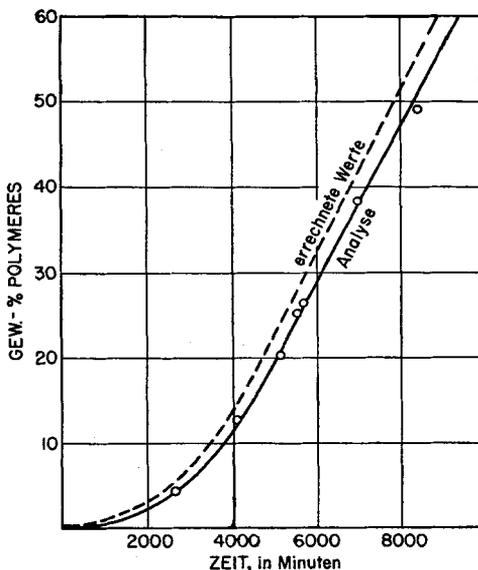


Abb. 5. Gegenüberstellung der aus der Sauerstoffaufnahme errechneten und der experimentell bestimmten Menge an polymeren Autoxydationsprodukten.

TABELLE I\*

GEGENÜBERSTELLUNG DER GEFUNDENEN UND BERECHNETEN WERTE AN OXYDATIONSPRODUKTEN BEI 30°C.

Zeit, Std.	Millimole O <sub>2</sub> pro Mol Inden	Gew., Prozent Oxydationsprodukte	
		Erechnet <sup>a</sup>	Durch Dest. Methode bestimmt
45	37.1	4.76	4.12
68	104.1	13.35	12.39
92	207.7	25.85	24.50
110	293.1	38.10	37.08
140	445.2	56.93	50.10

\* Gekürzt.

<sup>a</sup> Unter Annahme des stöchiometrischen Verhältnisses von 1:1 zwischen Inden und Sauerstoff.

ten, die mit zunehmender Reaktionszeit eine schwach steigende Tendenz zeigen. Es lässt sich also selbst nach Ablauf der Induktionsperiode eine Reaktionsordnung nicht eindeutig feststellen. Die Werte seien trotzdem in Tabelle II auszugsweise angeführt, um vor allem Vergleichswerte zur Geschwindigkeit der daneben verlaufenden Polymerisation zu haben.

TABELLE II

Zeit, in Minuten	Oxypolymerisation ohne Ind.-Periode, in Minuten	$k$ , Minuten <sup>-1</sup>
Bei 30°C.		
3660	860	$9.91 \times 10^{-5}$
4260	1460	8.56
5160	2360	8.18
5340	2540	8.29
5520	2720	8.33
5640	2840	8.45
5760	2960	8.60
6600	3800	9.11
6960	4160	9.36
7080	4280	9.67
8040	5240	10.19
<i>Durchschnittswerte</i>		8.96
Bei 40°C.		
960	160	$2.16 \times 10^{-4}$
1140	340	1.63
1380	580	1.74
1500	700	1.90
1740	940	1.99
1980	1180	2.70
2040	1240	2.75
2220	1320	3.41
2940	2140	3.42
<i>Durchschnittswerte</i>		2.41

Die Messung des mittleren Molekulargewichtes ist schwierig, da bestimmte, allerdings bekannte Mengen an Hydrochinon in den Produkten enthalten sind. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes wurde aus kryoskopischen Bestimmungen das mittlere Molekulargewicht errechnet, das näherungsweise bei etwa 3000 liegt und von der Reaktionszeit praktisch unabhängig ist. Angesichts des zwischen Inden und Sauerstoff bestehenden stöchiometrischen Verhältnisses bedeutet dies, dass in den Oxypolymerisaten etwa 20 Molekeln sowohl an Inden, als auch an Sauerstoff enthalten sind. Wenn wir also bei diesen Polymeren aus Inden und Sauerstoff von einem Polymerisationsgrad sprechen dürfen, so beträgt er in diesem Falle etwa 20, während der der reinen Polymeren bei 4 liegt.

Da—ähnlich wie es bei der rein thermischen Polymerisation unter Ausschluss von Sauerstoff der Fall ist—zu Reaktionsbeginn ebenso lange Ketten entstehen

wie in den folgenden Zeitabschnitten und eine tatsächliche Kettenbildung durch Viskositätsmessungen sehr wahrscheinlich gemacht werden konnte, liegt die Annahme nahe, dass auch diese Reaktion nach einem Kettenmechanismus verläuft, der dem von H. Staudinger<sup>8</sup> für Polymerisationsreaktionen aufgestellten ähnlich ist. Eine gute Bestätigung dieser Annahme würde die Ermittlung der Verteilungsfunktion der einzelnen Molekulargewichte innerhalb des entstehenden Reaktionsproduktes erbringen, ebenso die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und vor allem der mittleren Molekulargewichte über einen ausgedehnten Temperaturbereich.

Ohne die entsprechenden Versuchsdaten können daher noch keine zutreffenden Annahmen über den Mechanismus dieser Reaktion gemacht werden, doch sei auf die innigen Beziehungen zwischen der Polymerisations- und der Oxypolymerisationsreaktion besonders hingewiesen.

Der Vergleich der beiden nebeneinander verlaufenden Reaktionen zeigt folgendes Bild: (1) Die durch molekularen Sauerstoff hervorgerufene Polymerisation und die Oxypolymerisation, die zu polymeren Oxydationsprodukten führt, verlaufen nebeneinander. (2) Beide Reaktionen haben eine Induktionsperiode, die bei gegebener Temperatur für beide Reaktionen gleich lang ist. Nach ihrem Ablauf gehen beide Reaktionen mit annähernd konstanter Geschwindigkeit vor sich, um nach gleichen Zeiten abzuklingen und einem Endwert zuzustreben. (3) Beide Reaktionen verlaufen im Bezug auf Sauerstoff nach der nullten Ordnung. (4) Nach Ablauf der Induktionsperiode lassen sich beide Reaktionen, zumindestens in grober Annäherung, als Reaktionen erster Ordnung im Bezug auf Inden darstellen. (5) Die Temperaturkoeffizienten liegen für beide Reaktionen etwa bei 4. (6) Beide Reaktionen führen zu polymeren Produkten. (7) Etwa fünfmal so viele Molekeln Mono-Inden werden durch die Oxypolymerisation verbraucht, als durch die Polymerisation. (8) Die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxypolymerisation ist etwa fünfmal so gross, als die der Polymerisation. (9) Die mittleren Molekulargewichte (Polymerisationsgrade) der entstehenden Polymerisationsprodukte verhalten sich zu denen der Oxypolymerisate ebenfalls etwa wie 1:5.

Die hier mitgeteilten Versuchsergebnisse reichen zur Aufstellung eines Reaktionsmechanismus nicht aus, doch lassen die aufgefunden Parallelen, die zwischen den beiden gleichzeitig verlaufenden Reaktionen bestehen, innige Beziehungen zwischen ihnen vermuten. Vor allem liegt es nahe, anzunehmen, dass auch die Oxypolymerisation nach einem Kettenmechanismus verläuft,<sup>9</sup> zu dessen Klärung und Sicherstellung weitere Versuche durchgeführt werden.

Für die Anregung zu dieser Arbeit, die sich als Fortsetzung des mir ursprünglich gestellten Themas ergab, bin ich Herrn Professor Dr. H. Schmid zu Dank verpflichtet. Dem Leiter des Instituts, Herrn Professor Dr. F. Halla danke ich für die Gelegenheit zu gemeinsamer Diskussion der Ergebnisse.

<sup>8</sup> H. Staudinger, *Die hochmolekularen organischen Verbindungen*, Springer, Berlin, 1932. H. Staudinger und W. Frost, *Ber.*, **68**, 2351 (1935). J. W. Breitenbach, *Monatsh.*, **71**, 275 (1938). G. V. Schulz und Mitarbeiter, *Z. physik. Chem.*, **B34**, 187 (1936); **36**, 184 (1937); **39**, 246 (1938); **43**, 401 (1939).

<sup>9</sup> V. Gutmann, *Dissertation*. Technische Hochschule, Wien, 1946.

### Zusammenfassung

Es wird die Polymerisation von Inden unter Sauerstoffeinfluss bei 30 und 40°C. untersucht. Sauerstoff wird absorbiert unter Bildung eines labilen "Oxydpolymers" oder "Polyindenperoxyds," das vom normalen Polymer mittels einer Fällungsreaktion getrennt werden kann.

### Synopsis

The polymerization of indene, catalyzed by oxygen at 30° and 40°C., has been studied. Oxygen is absorbed and a labile "oxypolymer" or "polyindene peroxyde" is formed and can be separated from normal polymer by precipitation.

### Résumé

La polymérisation d'indène, catalysée par l'oxygène à 30° et 40° a été étudiée. L'oxygène est absorbé et un "oxy-polymère" labile ou un "peroxyde" de polyindène se forme et devient séparable du polymère normal par la précipitation.

Eingegangen 15. September 1947