

Fotopolymerisation von Styren mit Maleinsäureanhydrid*

^aM. RÄTZSCH, ^aG. SCHICHT, ^bM. ARNOLD, ^cJ. BARTOŇ und ^cI. CAPEK

^aTechnische Hochschule für Chemie Leuna Merseburg,
DDR-4200 Merseburg

^bMartin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,
DDR-4020 Halle

^cInstitut für Polymere, Zentrum der Chemischen Forschung
der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, CS-842 36 Bratislava

Es wird über die UV-Bestrahlung initiierte Copolymerisation von Styren mit Maleinsäureanhydrid (MSA) in verschiedenen Donator-Lösungsmitteln wie z. B. Aceton und Tetrahydrofuran berichtet. Für die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Monomierzusammensetzung wurden unsymmetrische Maximalkurven mit erhöhten Werten bei MSA-Überschuß (Aceton, Acetonitril) oder mit dem MSA-Anteil ansteigende Werte (Tetrahydrofuran) erhalten.

Durch v_{st} -Messungen und Bestimmung der Molmasse der Polymere wurde gezeigt, daß die Initiierungsreaktion nicht nur über den Monomerkomplex sondern auch über den THF—MSA-Komplex erfolgt. Es wird ein Reaktionsschema der Initiierung vorgelegt. Unter intermittierender Belichtung konnten die Konstanten \bar{k}_{12} und \bar{k}_{21} sowie \bar{k}_a bestimmt werden.

It is reported on the UV-light induced copolymerization of styrene with maleic anhydride in various donor solvents, e.g. acetone and tetrahydrofuran. The dependence of the copolymerization rate on the comonomer concentration in the feed is expressed by unsymmetrical curves with the maxima for reaction mixtures with an excess of maleic anhydride in comparison to styrene (solvents acetone or acetonitrile). In tetrahydrofuran the rate of copolymerization increases with increasing concentration of maleic anhydride in the feed but no maximum has been found.

The measurements of the rate of initiation and molecular mass of copolymer have shown that the initiation reaction is realized not only by comonomer complex, but also by the complex of tetrahydrofuran with maleic anhydride. The reaction scheme of the initiation mechanism was proposed. From the rotating sector measurements the rate constants \bar{k}_{12} , \bar{k}_{21} , and \bar{k}_a were determined.

* Plenarvortrag am IV. Mikrosymposium „Radikalische Polymerisation“ im Rahmen der Mehrseitigen Zusammenarbeit der Akademien der Wissenschaften der sozialistischen Länder auf dem Gebiet „Hochmolekulare Verbindungen“, Smolenice, ČSSR, 26—30. 4. 1982.

Сообщается об индуцируемой УФ-излучением сополимеризации стирола с малеиновым ангидридом в различных донорных растворителях, например, в ацетоне и в тетрагидрофуране. Зависимость скорости сополимеризации от концентрации сомономеров в исходном растворе описывается несимметричными кривыми с максимумами, соответствующими реакционным смесям с избытком малеинового ангидрида по отношению к стиролу (в ацетоне и в ацетонитриле). В тетрагидрофуране скорость сополимеризации возрастает при повышении концентрации малеинового ангидрида в исходном растворе, однако, максимум не был найден.

Измерения скорости иницирования и молекулярного веса сополимера показали, что реакция иницирования осуществляется не только комплексом сомономеров, но также и комплексом тетрагидрофурана с малеиновым ангидридом. Предложена реакционная схема механизма иницирования. Исходя из результатов измерений на вращающемся секторе, были определены константы скоростей \bar{k}_{12} , \bar{k}_{21} и \bar{k}_a .

Copolymere des Maleinsäureanhydrids sowie dessen polymeranaloge Umsetzungsprodukte haben in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen, so daß immer mehr Produktionsanlagen errichtet bzw. vorbereitet werden. Ihre Anwendung als Suspensionsstabilisator ist seit langem bekannt. Neu sind der Einsatz als Papierleim (Kolloponiumaustausch), Bohrhilfsmittel, Flockungsmittel, reaktive Vernetzer, Hilfsmittel in der fotografischen Industrie, in der Klebstoffindustrie und als Träger für Biozide für die Landwirtschaft und Medizin. Die Variabilität ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften durch die Wahl der Comonomeren und die hohe Reaktivität der Anhydridgruppe lassen sie eine Sonderstellung unter den polymeren Hilfsstoffen einnehmen. Neben diesen volkswirtschaftlich interessanten Gesichtspunkten besitzt die Copolymerisationsreaktion des MSA mit Donatormonomeren ein besonders theoretisches Interesse auf Grund der Charge-transfer-Komplexbildung der Monomeren. Eine Vielzahl von Autoren hat sich aus diesem Grunde mit dem Einfluß dieses Charge-transfer-Komplexes auf den Mechanismus der Copolymerisation beschäftigt. Unzureichend ist dabei die fotochemische Anregung dieser Polymerisation betrachtet worden, obwohl gerade diese Initiierungsmethode besonders geeignet ist, Aussagen zum Mechanismus komplex gebundener Monomerpaare zu erhalten. Bekanntlich sind Charge-transfer-Komplexe besonders leicht zur fotochemischen Bildung von Startradikalen anregbar und ermöglichen hohe Radikalausbildungsfaktoren.

Aus diesen Gründen haben wir uns mit der Fotopolymerisation des Monomerenpaares Styren und MSA beschäftigt. Styren wurde als Donator gewählt, da mit diesem Monomeren umfangreiche Untersuchungsergebnisse der mit Azoisobutyrosäurenitril initiierten Copolymerisation aus eigenen Arbeiten vorlagen.

Experimenteller Teil

Die Komplexbildungskonstante des Styren—MSA-Komplexes wurde in Acetonitril (AN) als Lösungsmittel bei äquimolarer Zusammensetzung und einer Gesamtmonomerkonzentration von 1 mol dm^{-3} , 2 mol dm^{-3} und 3 mol dm^{-3} zu $0,05 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $0,2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und $0,4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bestimmt [1].

Die experimentelle Durchführung ist in [1] und [2] beschrieben. Dabei wurde so vorgegangen, daß nach Messung der UV-Absorptionsspektren der reinen Komponenten und der Monomermischung (d. h. des Charge-transfer-Komplexes), die sich gegenseitig überlagern (Abb. 1), alle Wellenlängen unter 400 nm mittels eines Metallinterferenzfilters ausgeblendet wurde, um sicher zu sein, daß nur der Charge-transfer-Komplex angeregt wird. Wir konnten nun zeigen, daß eine fotoinitierte Copolymerisation ohne Zugabe von Fotoinitiatoren oder Sensibilisatoren bei $\lambda > 400 \text{ nm}$ möglich ist. Die geringe noch absorbierte Lichtmenge reicht dabei zur Untersuchung aus. Der Nachweis der Wirkung des Interferenzfilters wurde mit Hilfe von $v_{\text{Br},r}$ -Messungen der Copolymerisation in Abhängig-

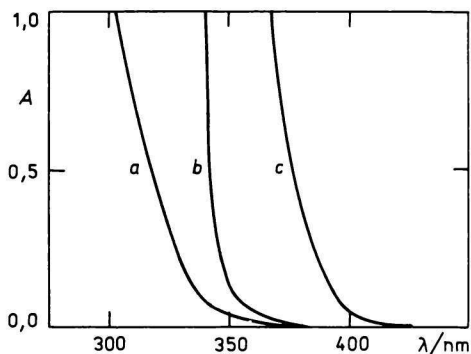


Abb. 1. UV-Absorptionsspektren von Styren (a), MSA (b) und Styren—MSA (c) bei $[M] = 1,5 \text{ mol dm}^{-3}$ in Acetonitril.

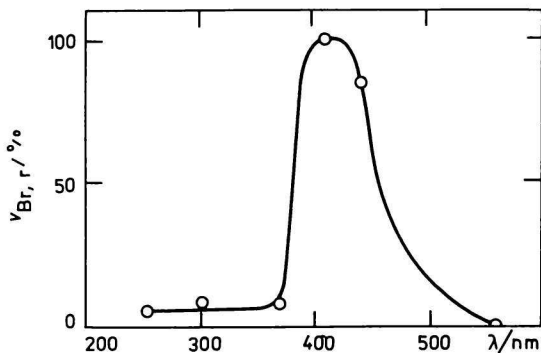


Abb. 2. Abhängigkeit der Copolymerisationsgeschwindigkeit des Styrens mit Maleinsäureanhydrid von der Wellenlänge des eingestrahlt Lichtes.

$$[\text{St}] = [\text{MSA}] = 1,5 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Lösungsmittel: Acetonitril, Temperatur 303 K , $v_{\text{Br},r}(\lambda = 405 \text{ nm}) = 100\%$.

keit von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes durchgeführt. In Abb. 2 ist das Ergebnis dieser Prüfung dargestellt, das zeigt, daß tatsächlich das Maximum der Copolymerisation bei $\lambda = 405$ nm erhalten werden konnte.

Bestimmung der Startgeschwindigkeit

Erste Untersuchungen zur Fotopolymerisation von Styren mit Maleinsäureanhydrid haben Rätzsch und Chomiakow [2] durchgeführt, wobei neben der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit v_{Br} aus dem Polymerisationsgrad und der Übertragungsgeschwindigkeit die Startgeschwindigkeit in verschiedenen Lösungsmitteln ermittelt wurde.

Wir erhielten die in Abb. 3 und 4 dargestellten Abhängigkeiten für die Polymerisationsgeschwindigkeit und die Grenzviskositäten, die in DMF gemessen wurden, in den Lösungsmitteln Dioxan (1), Aceton (2) und Acetonitril (3). Die Werte für v_{Br} und die viskosimetrisch ermittelten Molmassen M_n zeigen dabei eine lineare Abnahme mit zunehmender Donizität der bei der Polymerisation eingesetzten Lösungsmittel [3].

Aus der einfachen Beziehung nach Degorski und Kryszewski [4], wonach die Dissoziationsgeschwindigkeit des angeregten Charge-transfer-Komplexes und somit die Startgeschwindigkeit proportional der Bestrahlungsintensität ist, kann man folgende Abhängigkeit des reziproken Polymerisationsgrades P_n von der absorbierenden Lichtintensität I_{abs} ableiten

$$\frac{1}{P_n} = \frac{v_{\ddot{u}}}{v_{Br}} + k \cdot I_{abs}^{0,5} \quad (1)$$

$$v_{St} = v_{Br} \cdot \left(\frac{1}{P_n} - \frac{v_{\ddot{u}}}{v_{Br}} \right) \quad (2)$$

Bei äquimolarer Zusammensetzung der Reaktionspartner haben wir die in Tabelle 1 dargestellten Elementargeschwindigkeiten erhalten. Sowohl $v_{\ddot{u}}$ als auch v_{St} liegen in der erwartenden Größenordnung. Da $v_{\ddot{u}}$ für die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten und des Radikalausbeutefaktors von besonderer Bedeutung war, wählten wir mit der Inhibitormethode einen zweiten unabhängigen Weg zur v_{St} -Bestimmung aus.

Das Problem bestand zunächst darin, einen geeigneten Inhibitor für diese Copolymerisation zu finden.

Von uns konnte gezeigt werden [5], daß die gebräuchlichen Inhibitoren, wie das Banfield-Radikal und Diphenylpikrylhydrazyl sowie Verdazyl mit Maleinsäureanhydrid unerwünschte Nebenreaktionen eingehen. Demgegenüber genügt das Koelsch-Radikal als einziges betrachtetes stabiles Radikal unseren Förderungen. Es besitzt über einen längeren Zeitraum eine konstante Spinkonzentration im

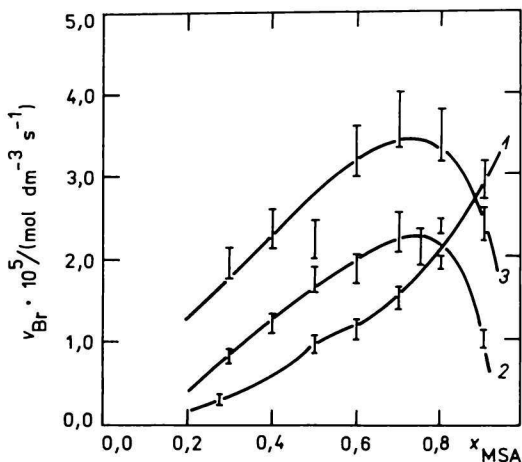


Abb. 3. Einfluß der Monomerzusammensetzung auf v_{Br} .
1. Dioxan; 2. Aceton; 3. Acetonitril; $[M] = 3 \text{ mol dm}^{-3}$

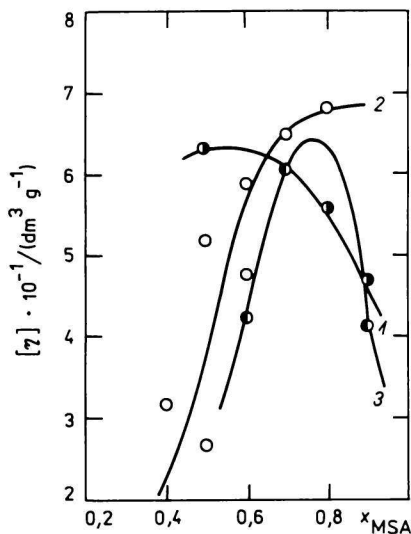


Abb. 4. Grenzviskositäten der St—MSA—
-Copolymere.
1. Dioxan; 2. Aceton; 3. Acetonitril.

Gemisch mit MSA, wie *Arnold, Taplick, Rätzsch und Hoyer* [6] ESR-spektroskopisch zeigen konnten.

In Abb. 5 ist eine Schaar typischer Umsatz-Zeit-Kurven für steigende Inhibitor-konzentrationen mit Koelsch-Radikal als Inhibitor aufgetragen. Es ist weiterhin ersichtlich, daß mit steigender Inhibitor-konzentration eine geringfügige Retardierung der Polymerisation auftritt.

Tabelle 1

Elementargeschwindigkeiten der Copolymerisation von Styren mit Maleinsäureanhydrid bei einem Verhältnis $c_{St} : c_{MSA} = 1,5 \text{ mol dm}^{-3} : 1,5 \text{ mol dm}^{-3}$

	Lösungsmittel		
	Acetonitril	Dioxan	Aceton
$\frac{v_{St} \cdot 10^9}{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}$	4,7	0,31	4,7
$\frac{v_{\ddot{u}} \cdot 10^9}{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}$	3,41	0,85	1,65
$\frac{v_{Br} \cdot v_{St}^{-0,5}}{\text{mol}^{0,5} \text{ dm}^{-1,5} \text{ s}^{-0,5}}$	0,62	0,55	0,26
$\frac{[MSA-St]}{\text{mol dm}^{-3}}$	0,19	0,17	0,10
$\frac{[MSA \text{ frei}]}{\text{mol dm}^{-3}}$	0,44	0,38	0,21
Resultierende ϵ_r^a	32	7	21

a) Relative Permittivität.

Die Retardierung führen wir auf die aus dem Radikal mit dem Inhibitor gebildeten chinoiden Strukturen zurück, welche möglicherweise zu einer degradativen Übertragung befähigt sind. Trägt man die Inhibitionszeit gegen die Inhibitor-konzentration für die Werte aus Abb. 5 auf, so erhält man eine Gerade (Abb. 6). Man kann aus diesem Grunde mit guter Rechtfertigung die bimolekulare Abbruchsreaktion durch die Polymerradikale außer acht lassen und postulieren, daß

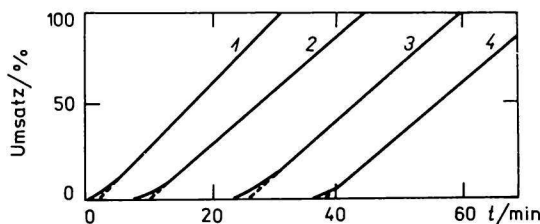


Abb. 5. Umsatz—Zeit-Verlauf bei Inhibitions-messungen mit Koelsch-Radikal in THF bei 303 K; $\lambda = 405 \text{ nm}$. Konzentration des Inhibitors $\cdot 10^6 / (\text{mol dm}^{-3})$: 1. 0,0; 2. 2,8; 3. 5,7; 4. 8,6.

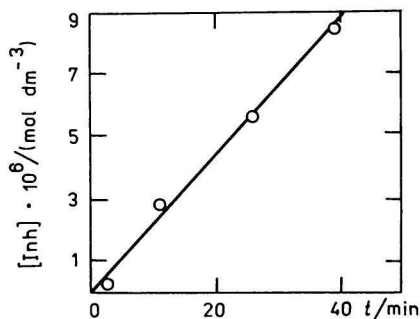


Abb. 6. Abhängigkeit der Inhibitionszeit von der Inhibitor-Konzentration.
 $[St] = [MSA] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$; $\lambda = 405 \text{ nm}$.

ausschließlich die Abbruchsreaktion der Startradikale mit dem Inhibitor vorherrscht. Somit ist es gerechtfertigt, zur Bestimmung der Startgeschwindigkeit die Gleichung

$$v_{St} = \frac{[Inh]}{t_{Inh}} \quad (3)$$

d. h. das Verhältnis der Inhibitorkonzentration $[Inh]$ zur Zeit $t = 0$ zur Inhibitionszeit t_{Inh} heranzuziehen. Für die Fotopolymerisation gilt allgemein

$$v_{St} = \Phi \cdot I_{abs} = \Phi \cdot I_0 (1 - \exp(-2\epsilon \cdot l[I])) \quad (4)$$

wobei I_0 die eingestrahlte Lichtintensität, I_{abs} die von der Probe aufgenommene Lichtintensität, Φ die Quantenausbeute, l die Küvettendicke, ϵ der molare Absorptionskoeffizient und $[I]$ die Konzentration der initiierenden Spezies darstellen. Für kleine Werte im Exponenten ($2\epsilon \cdot l[I] < 0,1$) kann man schreiben

$$v_{St} = \Phi \cdot I_0 \cdot 2\epsilon \cdot l[I] \quad (5)$$

d. h. Proportionalität zwischen v_{St} und $[I]$.

In Abb. 7 wurden die in Acetonitril dilatometrisch bestimmten Startgeschwindigkeiten bei Monomerkonzentrationen von 1 mol dm^{-3} , 2 mol dm^{-3} und 3 mol dm^{-3} und

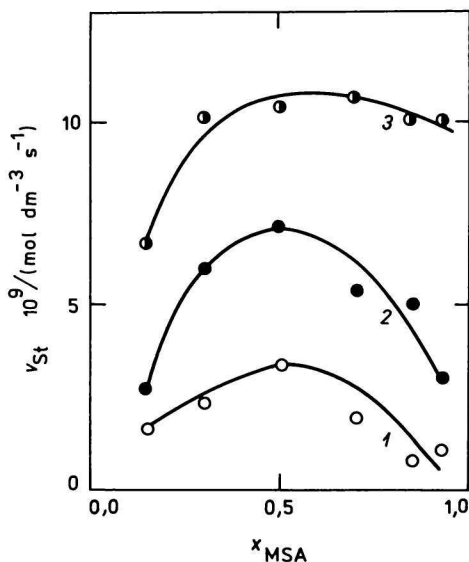


Abb. 7. v_{St} in Abhängigkeit von x_{MSA} für Gesamtkonzentration der Monomere: 1 mol dm^{-3} (1), 2 mol dm^{-3} (2) und 3 mol dm^{-3} (3), 303 K. Acetonitril, $[Inh] = 1,671 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$; $\lambda = 405 \text{ nm}$.

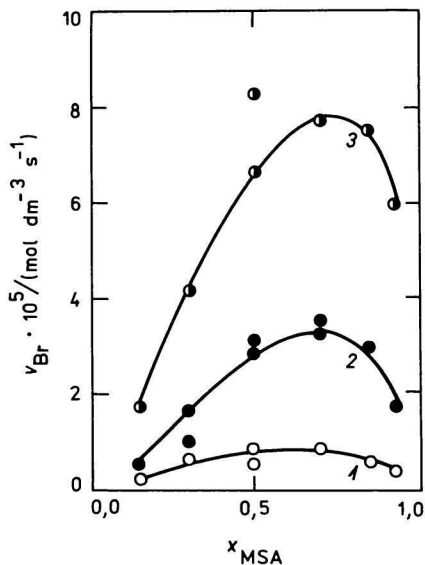


Abb. 8. v_{Br} in Abhängigkeit von x_{MSA} für Gesamtkonzentration der Monomere: 1 mol dm^{-3} (1), 2 mol dm^{-3} (2) und 3 mol dm^{-3} (3), 303 K. Acetonitril, $\lambda = 405 \text{ nm}$.

3 mol dm⁻³ gegen die Monomerzusammensetzung aufgetragen. Interessant ist dabei, daß der Gang der Startgeschwindigkeiten mit dem Verlauf der bei gleichen Reaktionsbedingungen bestimmten Bruttocopolymerisationsgeschwindigkeiten in Abb. 8 korreliert.

Die Grenzviskositäten bzw. M_n -Werte zeigen bei $c = 2$ mol dm⁻³ und 3 mol dm⁻³ in Abb. 9 einen analogen Verlauf. Diese Ergebnisse führen zu dem Schluß, daß der Polymerisationsverlauf in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Monpermischung und der Gesamtmonomerkonzentration im wesentlichen durch die Startreaktion bestimmt ist. Das erlaubt den in Schema 1 dargestell-

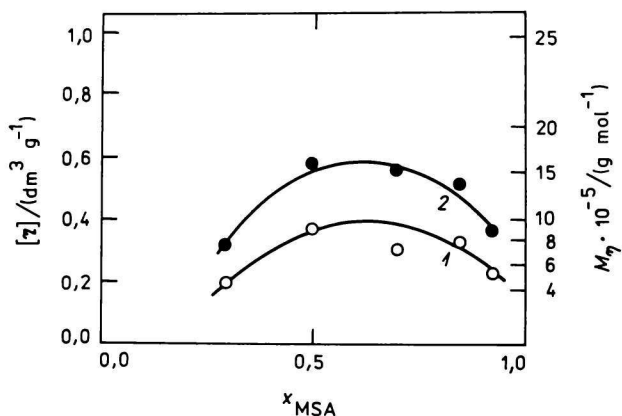
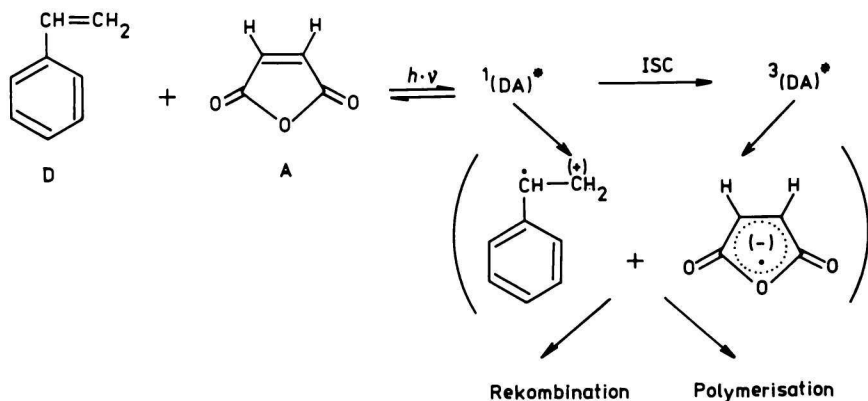


Abb. 9. $[\eta]$ und M_n für Styren—MSA-Copolymere, hergestellt in Acetonitril bei Gesamtkonzentration der Monomere: 2 mol dm⁻³ (1) und 3 mol dm⁻³ (2).



Schema 1

Primärreaktionen bei der Bestrahlung eines Styren—MSA-Gemisches

ten Mechanismus des Primärschrittes der fotochemischen Initiierung anzunehmen. Das MSA-Radikalanion konnte ESR-spektroskopisch gemeinsam mit Roth und Mitarbeiter [7] sicher nachgewiesen werden. Das Styrenkation konnte erst kürzlich von uns [8] wahrscheinlich gemacht werden. Um den Einfluß des Lösungsmittels auf das System St—MSA zu ermitteln, wurde die Startgeschwindigkeit in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. Tabelle 2 zeigt, wie mit Ausnahme von THF, wo zusätzlich eine Initiierung über THF—MSA-Komplexe abläuft, eindeutig die Tendenz festzustellen ist, daß eine Erhöhung der ϵ_r des Systems eine Erhöhung der Startgeschwindigkeit bewirkt.

Tabelle 2

Einfluß der relativen Permittivität (ϵ_r) auf die Startgeschwindigkeit v_{st} bei der Copolymerisation von Styren mit Maleinsäureanhydrid

Lösungsmittel	ϵ_r	$\frac{v_{st} \cdot 10^9}{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}$	Φ
THF	7,4	2,7	—
1,2-Dichlorethan	10,1	1,0	—
Acetonitril	38,0	7,1	0,74
Propylencarbonat	89,0	8,4	—

Bestimmt man nun die Copolymerisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Monomerzusammensetzung, so unterscheiden sich die in Tetrahydrofuran (THF) und Dioxan sowie in Acetonitril (AN), Aceton und Chloroform als Lösungsmittel erhaltenen Kurven signifikant. Von besonderem Interesse ist deshalb der Verlauf der v_{Br} und der reduzierten spezifischen Viskosität in Dioxan [2] und in THF [1]. In Abb. 10 ist die Bruttocopolymerisationsgeschwindigkeit im System MSA—Styren—THF über der Monomerzusammensetzung bei steigender Gesamtmonomerkonzentration aufgetragen. Es ist zu erkennen, daß v_{Br} mit steigendem MSA-Anteil stetig ansteigt. Für die Polymerisationsinitiierung sind somit sowohl der Charge-transfer(CT)-Komplex zwischen Styren und MSA als auch der CT-Komplex zwischen THF und MSA verantwortlich. Wenn diese Annahme richtig ist, muß auch die Startgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Monomerzusammensetzung einen der v_{Br} analogen Verlauf zeigen. Die experimentellen Ergebnisse bestätigen in Abb. 11 diese Annahme. Die Richtigkeit der theoretischen Vorstellung wird noch gestützt durch die in Abb. 12 für eine Gesamtmonomerkonzentration von 3 mol dm^{-3} gemessene Abnahme von M_n mit der Zunahme der THF—MSA-Komplexkonzentration. Über die Fähigkeit der THF—MSA-Komplexe, die Polymerisation durch UV-Initiierung auszulösen, berichten Alvarino und Mitarbeiter [9]. Es kann somit festgestellt werden, daß die

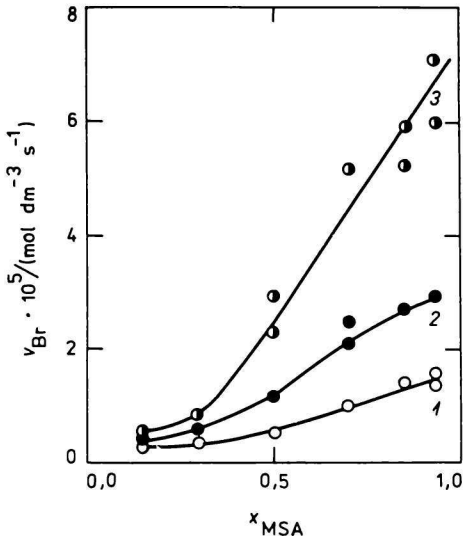


Abb. 10. v_{Br} in Abhängigkeit von x_{MSA} in THF für Gesamtkonzentration der Monomere: 1 mol dm^{-3} (1), 2 mol dm^{-3} (2) und 3 mol dm^{-3} (3); 303 K; $\lambda = 405$ nm.

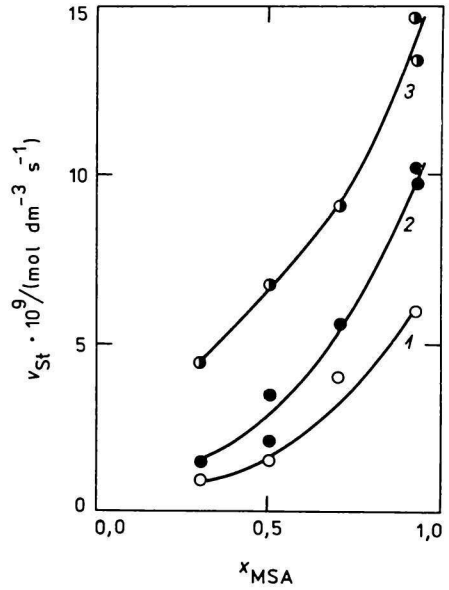


Abb. 11. v_{St} in Abhängigkeit von x_{MSA} in THF für Gesamtkonzentration der Monomere: 1 mol dm^{-3} (1), 2 mol dm^{-3} (2) und 3 mol dm^{-3} (3); 303 K, $[Inh] = 1,671 \cdot 10^{-5}$ mol dm^{-3} ; $\lambda = 405$ nm.

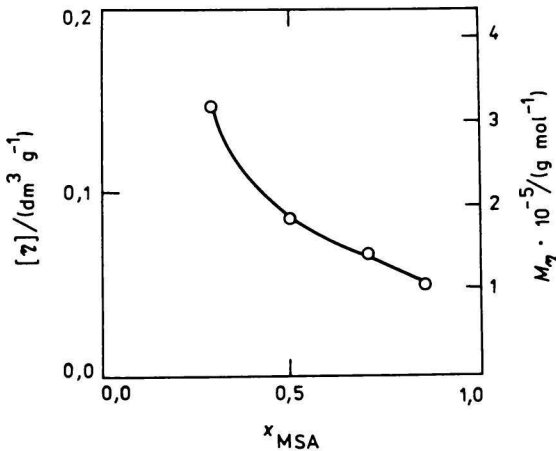


Abb. 12. $[\eta]$ und M_n für Styren—MSA-Copolymere, hergestellt in THF; Gesamtkonzentration der Monomere: 3 mol dm^{-3}

zusätzliche Initiierung über die THF—MSA-Komplexe eine wesentliche Erhöhung der Start- und Bruttocopolymerisationsgeschwindigkeit in Richtung höherer MSA-Konzentration in der Monomermischung bewirkt, da in gleicher Richtung

die absolute Konzentration an THF—MSA-Komplexen und die ϵ_r der Reaktionsmischung ansteigt.

Für die Radikalbildung über den THF—MSA-Komplex ist folgender Reaktionsmechanismus denkbar [1, 7]. Die Anregung der im Grundzustand vorliegenden CT-Komplexe ist durch Aufnahme von Strahlungsenergie des Lichtes möglich. Dabei gelangt der Komplex in den 1. angeregten Singulettzustand, von wo aus der wieder in den Grundzustand zurückfällt bzw. teilweise durch strahlungslosen Übergang in den Triplettzustand übergeht. Eine Dissoziation in Radikationen ist sowohl aus dem Singulettzustand als auch aus dem Triplettzustand möglich und nachgewiesen [7]. Die dabei gebildeten, durch eine Solvathülle stabilisierten Radikationen führen durch Protonenübertragung zu Startradikalen, die zur Polymerisation befähigt sind bzw. unter Rückbildung des Komplexes rekombinieren können.

Im System THF—MSA sind entsprechend (Schema 2) über den angeregten Komplex prinzipiell zwei Reaktionswege möglich. Weg A behandelt die Bildung zweier reaktiver Radikale des THF und des MSA unter Protonenwanderung von THF zum MSA. Weg B stellt die Bildung eines radikalischen Addukts THF und MSA unter Abspaltung eines Wasserstoffradikals dar. Diese Verbindung konnte von Roth und Mitarbeiter [10] mit der CIDEP-Methode (chemisch induzierte dynamische Elektronenpolarisation) als Primärschritt der Radikalbildung nachgewiesen werden. Der Effekt der CIDEP bewirkt, daß bei der Photolyse von THF—MSA-Lösungen sowohl ESR-Absorptions- als auch ESR-Emissionssignale auftreten, die sich überlagern. Als nachfolgender Schritt konkurriert die Bildung eines Addukts (1) mit der Bildung von initiierenden Spezies (2) und (3), welche bei Anwesenheit von Styren und MSA die Polymerisation auslösen.

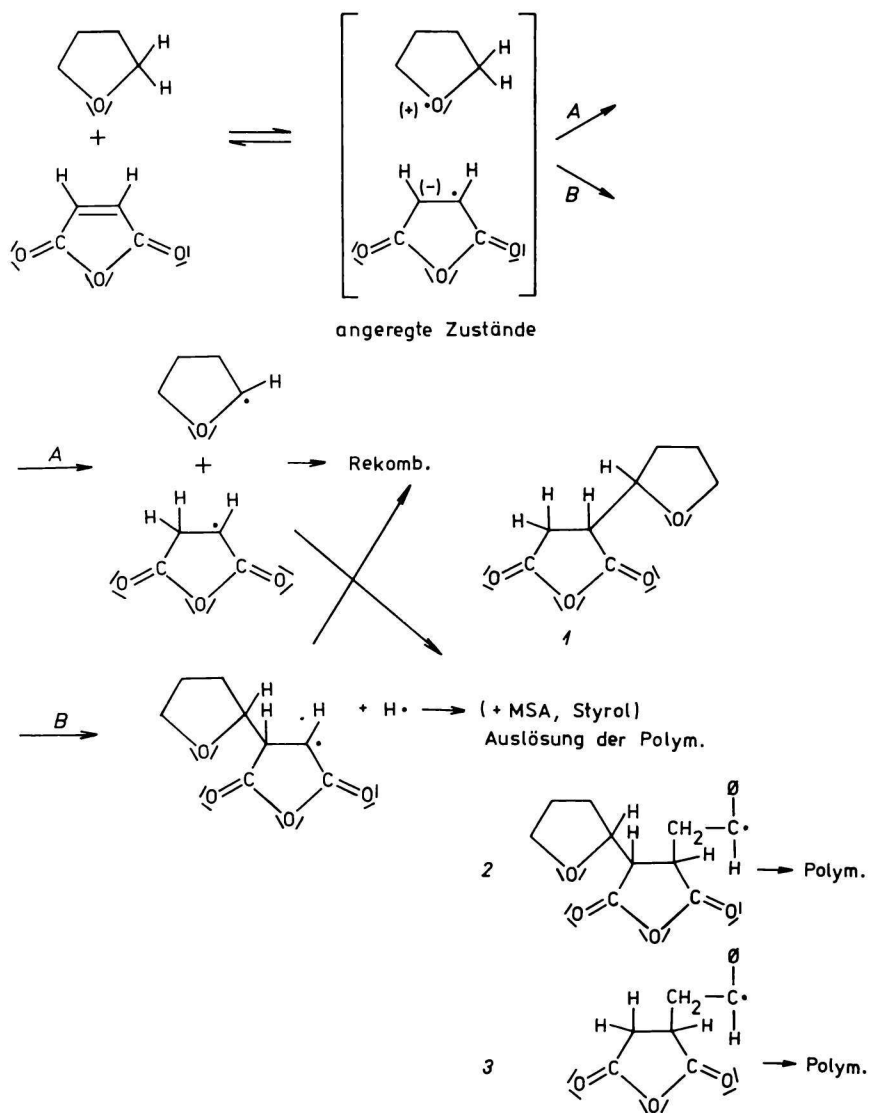
Im Lösungsmittel Acetonitril erfolgt die Auslösung der Fotopolymerisation ausschließlich über die St—MSA-Komplexe. Es wäre somit zu erwarten, daß das Maximum der Startgeschwindigkeit unter gleichen Bestrahlungsbedingungen bei höchster Komplexkonzentration, also bei 50 Mol % St und 50 Mol % MSA in der Monomermischung auftritt. Wie jedoch experimentell festgestellt wurde, erhöht sich die Startgeschwindigkeit auf der MSA-Überschußseite schneller bei Erhöhung der Gesamtmonomerkonzentration und bewirkt somit eine Verschiebung des Maximums der v_{st} nach höherer MSA-Konzentration.

Wir erklären diese Beobachtung mit der Erhöhung der relativen Permittivität (ϵ_r) der Lösung mit steigendem MSA-Anteil.

Mit der Bestimmung der Startgeschwindigkeit waren wir nun in der Lage, die Quantenausbeute Φ der Startreaktion, d. h. die gebildeten Startradikale pro aufgenommener Strahlungsmenge zu berechnen. Die Gesamtmenge der auf die Küvette fallenden Strahlungsintensität I_{ges} beträgt unter Versuchsbedingungen

$$I_{ges} = (5,85 \pm 0,59) \cdot 10^8 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1} \quad (6)$$

(aktinometrisch bestimmt).



Schema 2

Initiierungsmechanismus über THF—MSA-Komplexe

Die von der Polymerisationslösung bei $\lambda = 405$ nm aufgenommenen Strahlungen betragen etwa 10% davon (UV-spektroskopisch bestimmt). Auf der Grundlage folgender Gleichung konnte dann die Quantenausbeute Φ abgeschätzt werden

$$\Phi = \frac{d[\text{R}\cdot]/dt}{2I_{\text{abs}}} = \frac{v_{\text{St}}}{2I_{\text{abs}}} \quad (7)$$

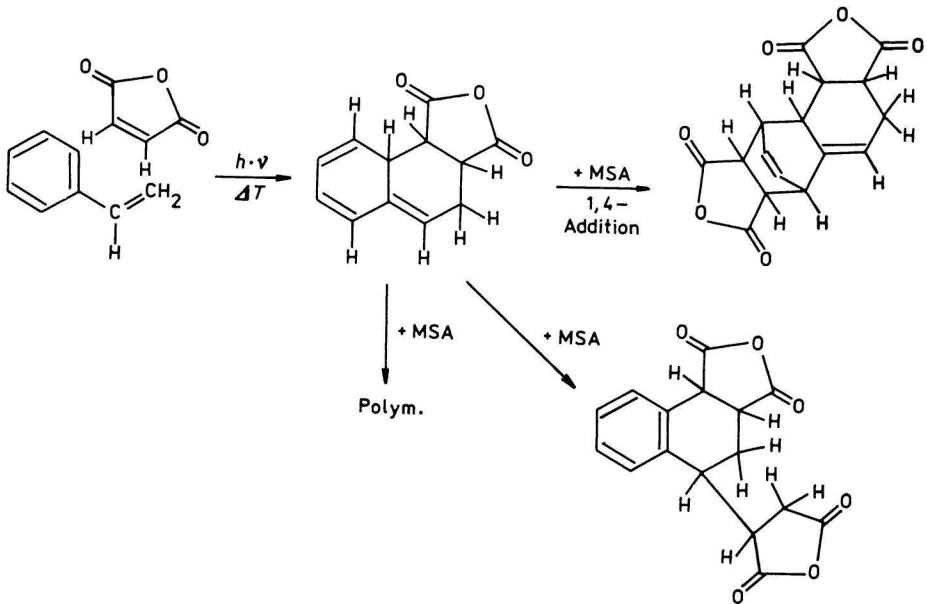
Der Faktor 2 muß in die Gleichung eingeführt werden, da pro Lichtquant 2 Startradikale gebildet werden, so daß bei vollständiger Reaktion die Quantenausbeute gleich 1 wird. Die in Gleichung (7) gezeigte Quantenausbeute Φ konnte nach dieser Methode bestimmt werden. Obwohl der Fehler bei der Bestimmung mit etwa 30% eingeschätzt werden muß und aus diesem Grunde auch keine Tendenz zwischen verschiedenen Werten diskutiert werden kann, ist ersichtlich, daß die betrachtete Komplexanregung mit anschließender Radikalbildung mit hoher Effektivität abläuft.

Zusammenfassend können die vorliegenden Ergebnisse so eingeordnet werden, daß die Startgeschwindigkeit von der Komplexkonzentration abhängt und im wesentlichen den Verlauf der v_{Br} -Kurven der fotoinitierten Copolymerisation von Styren mit MSA bestimmt.

Die Erklärung der Änderung der Molmasse der erhaltenen Copolymeren erfordert jedoch die Kenntnis der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten \bar{k}_a , \bar{k}_w , \bar{k}_i und deren Änderung mit der Zusammensetzung unter Zugrundelegung des bisherigen Wissensstandes zum Verhalten der Monomeren (Styren und MSA) und Lösungsmittel (THF und AN) bei der radikalischen Polymerisation nur zu postulieren.

Bestimmung der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten \bar{k}_a und \bar{k}_w

Bei der Bestimmung der Abbruchgeschwindigkeit mittels der Methode der intermittierenden Belichtung bei 333 K trat eine Nachpolymerisation auf, d. h. die Polymerisationsreaktion fiel nach Abschalten der Lichtquelle nicht auf Null ab, sondern verlief bei einem bestimmten, aus Abb. 13 — ersichtlichem Wert. Wir vermuteten als Ursache dieser „Dunkelreaktion“ parallel ablaufende Initiierung nach einem Diels—Alder-Mechanismus. Den angenommenen Diels—Alder-Mechanismus der Copolymerisation von Styren mit MSA machten Sato, Abe und Otsu [11] aus Ergebnissen von Spin-Trap-Untersuchungen wahrscheinlich. Wir synthetisierten das Additionsprodukt St—MSA durch thermische Anregung, indem wir die gleichzeitig ablaufende Polymerisation durch Zugabe eines Inhibitors unterdrückten. Das erhaltene Addukt, für das im Schema 3 die beiden möglichen Strukturen dargestellt sind, erwies sich als polymerisationsinaktiv. Die weiterhin als Nebenreaktion für den thermischen Nachpolymerisationseffekt in Frage kommenden Adduktbildungen können ausgeschlossen werden.



Schema 3

Mögliche Reaktionen bei dem Nachpolymerisationseffekt in THF bei 303 K (siehe Abb. 13)

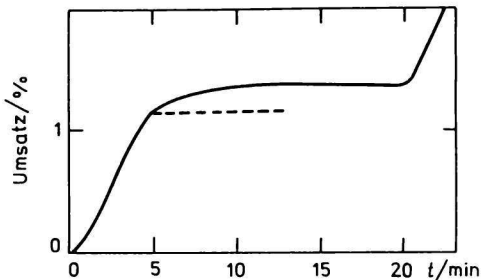


Abb. 13. Nachpolymerisationseffekt bei der Copolymerisation von Styren mit Maleinsäureanhydrid in THF bei 303 K.

$[St] = [MSA] = 1,5 \text{ mol dm}^{-3}$; $\lambda = 405 \text{ nm}$.

Aus den angeführten Gründen wurden die Untersuchungen zur Bestimmung von \bar{k}_a und \bar{k}_w bei 278 K durchgeführt. Unter diesen Bedingungen war die Dauer der Nachperiode nur durch den Temperatenausgleich gegeben, der maximal 1 bis 2 min dauerte. Die Bestimmung von \bar{k}_a und \bar{k}_w wurde in Aceton durchgeführt, um vergleichbare Größen zu dem in [3] publizierten Verhältnis der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten $\bar{k}_w/2\bar{k}_a$ zu erhalten. Außerdem traten in Acetonitril

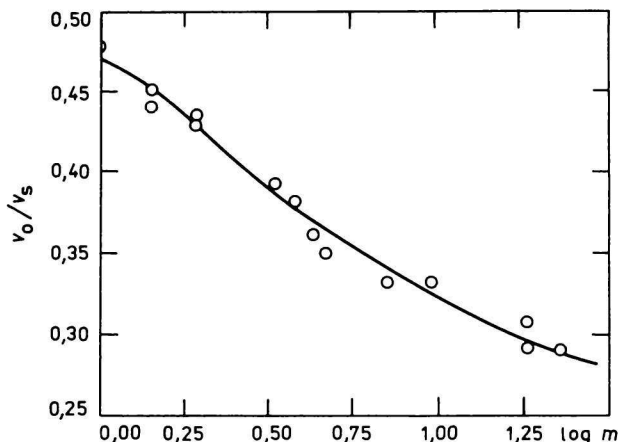


Abb. 14. Bestimmung der Abbruchskonstante bei 308 K in Aceton.
 $[St] = [MSA] = 1 \text{ mol dm}^{-3}$; $\lambda = 405 \text{ nm}$.

bei einigen Konzentrationsverhältnissen Heterogenitätseffekte störend auf und THF schied auf Grund seiner Teilnahme am Initiierungsschritt und seiner hohen kettenübertragenden Wirkung aus.

Zur Auswertung wurden die Geschwindigkeitsverhältnisse $v_{Br,o}$, $v_{Br,s}$ bei voller und intermittierender Belichtung gegen $\log m$ aufgetragen. Zu jedem Geschwindigkeitsverhältnis (das gleich dem Verhältnis der Radikalkonzentrationen ist) ergibt sich eine bestimmte Belichtungsdauer (Abb. 14). Aus der Darstellung ergibt sich ein bestimmtes Verhältnis m/t , welches innerhalb der Fehlerbreite konstant ist und einen Wert von 4,5 besitzt. Daraus kann nach

$$\frac{t}{m} = (\bar{k}_a \cdot v_{St})^{-0,5} = \tau \quad (8)$$

die mittlere Lebensdauer eines wachsenden Polymerradikals $\tau = 0,22 \text{ s}$ bestimmt. Aus dieser Gleichung ergibt sich weiter, unter Einbeziehung der durch Inhibierungsmessungen für die Monomierzusammensetzung bestimmten $v_{St} = 1,08 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, die scheinbare Geschwindigkeitskonstante für die Abbruchsreaktion $\bar{k}_a = 1,9 \cdot 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Diese „Abbruchskonstante“ stellt ein Mittel aller Abbruchskonstanten für diesen Fall der Copolymerisation dar. Mit Kenntnis der durchschnittlichen „Abbruchskonstanten“ läßt sich auch ein geometrisches Mittel der möglichen Wachstumskonstanten $\bar{k}_w = (k_{21} \cdot k_{12})^{0,5} = 1,4 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ berechnen. Die bestimmte durchschnittliche „Abbruchskonstante“ liegt in dem Bereich der üblicherweise für die Vinylpolymerisation ermittelten Abbruchskonstanten von 10^6 bis $10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die mittlere Wachstumskonstante für einen Anlagerungsschritt liegt bei der betrachteten

Copolymerisation wesentlich über der Wachstumsgeschwindigkeit für die Styrenhomopolymerisation mit $k_w = 150 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 333 K [12, 13].

Interessant ist die gute Übereinstimmung der beiden auf unterschiedlichem Wege bestimmten Startgeschwindigkeitskonstanten ($4,7 \cdot 10^{-9} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $10,8 \cdot 10^{-9} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Vergleicht man weiter das in [3] ermittelte Verhältnis von $\bar{k}_w/2\bar{k}_a$ bei 303 K von $10 \cdot 10^{-6}$ und den aus den scheinbaren Konstanten \bar{k}_a und \bar{k}_w berechenbaren Wert bei 278 K mit $4 \cdot 10^{-6}$, so zeigen auch diese gute Übereinstimmung.

Aus den bestimmten Geschwindigkeitskonstanten ist leicht einzusehen, daß bei der Copolymerisation zwischen Styren und MSA die gekreuzten Wachstumsschritte überwiegen. Nur wenn die Polymerisation im Styrenüberschußgebiet durchgeführt wird, ist zu erwarten, daß St—St-Sequenzen in das Polymer eingebaut werden. Nimmt man den Wert für k_w der Homopolymerisation von Styren mit $k_{11} = 150 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ an und setzt den aus den r -Werten berechenbaren Wert von $k_{12} = 4,8 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ein, so erhält man $k_{21} = 11 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Auf diesem Wege konnten alle Elementarkonstanten für die Wachstumsreaktion für die Copolymerisation von Styren mit MSA bei äquimolarem Monomerverhältnis bestimmt werden.

Literatur

1. Rätzsch, M. und Schicht, G., *Acta Polymerica* 31, 419 (1980).
2. Rätzsch, M. und Chomiakow, K., *Acta Polymerica* 30, 577 (1979).
3. Bartoň, J., Capek, I., Arnold, M. und Rätzsch, M., *Makromol. Chem.* 181, 241 (1980).
4. Degorski, A. und Kryszewski, M., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 71, 1513 (1975).
5. Arnold, M. und Rätzsch, M., *Acta Polymerica* 31, 78 (1980).
6. Arnold, M., Taplick, T., Rätzsch, M. und Hoyer, R., *Acta Polymerica* 31, 75 (1980).
7. Kasperski, H., Hellebrand, J., Roth, H.-K. und Rätzsch, M., *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 259, 167 (1978).
8. Rätzsch, M. und Schicht, G., *Acta Polymerica* 33, 441 (1982).
9. Torres, A., Castano, F. und Alvarino, J., *Makromol. Chem.* 169, 2653 (1978).
10. Roth, H.-K. und Wünsche, P., *Polym. Acta* 32, 491 (1981).
11. Sato, T., Abe, M. und Otsu, F., *Makromol. Chem.* 178, 1061 (1977).
12. Henrici-Olivè, G. und Olivè, S., *Makromol. Chem.* 37, 71 (1960).
13. Bagdasarjan, Ch. S., *Theorie der radikalischen Polymerisation* (russ.), S. 115. Nauka, Moskau 1966.