

fall zu lenken, so daß einmal vom einen, einmal vom anderen Molekülteil Schlüsselbruchstücke entstehen.

Ein besonderer Vorteil ist, daß sämtliche Umsetzungen im Mikromaßstab ausgeführt werden können, weil in der Regel bei der anschließenden massenspektrometrischen Untersuchung der Reaktionsprodukte Verunreinigungen nicht mehr stören.

*Wir danken Prof. Dr. F. Wessely und unseren Mitarbeitern R. Kaschnitz, N. Neuner-Jehle und Dr. S. Eggers für zahlreiche anregende Diskussionen und dem Österreichischen Forschungsrat für die Bereitstellung eines Massenspektrometers, das unsere Untersuchungen ermöglichte.*

Eingegangen am 30. Juli 1964

[A 419]

## Sequenzverteilung in Copolymeren

Chemische Untersuchungen [\*]

VON PROF. DR. H. J. HARWOOD

INSTITUTE OF RUBBER RESEARCH, UNIVERSITY OF AKRON, AKRON, OHIO (USA)

*Zur Untersuchung der Sequenzverteilung in Copolymeren stehen mehrere Verfahren zur Verfügung, aber keines von ihnen kann in allen Fällen routinemäßig angewendet werden. Die Einführung der „Blockzahl“ (run number) erlaubt eine einfache Behandlung der Ergebnisse solcher Studien. Alle bisher erhaltenen Resultate sind mit der klassischen Theorie der Copolymerisation in Einklang zu bringen.*

### A. Einführung

Die Copolymerisation von zwei Monomeren kann zu einer Anzahl von Copolymeren führen, die sich in der Zusammensetzung und auch in der Anordnung der Monomereinheiten unterscheiden. Die Monomereinheiten in einem Copolymeren von gegebener Zusammensetzung können beispielsweise regellos verteilt sein, sie können zu einer alternierenden Anordnung neigen, oder sie können die Tendenz haben, sich zu Blöcken gleicher Einheiten zusammenzulagern.

	ABAABBAABB	regelloser Typ
A + B →	ABABABABAB	alternierender Typ
	AAAAABBBBB	Block-Typ

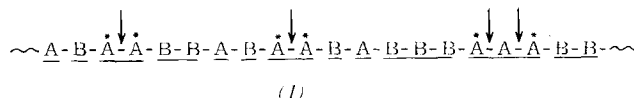
Die Kenntnis der Zusammensetzung des Copolymeren und der Sequenzverteilung [1–3] kann für das Studium des Copolymerisationsmechanismus und der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Copolymeren sehr wertvoll sein. Leider ist nur die Copolymerzusammensetzung leicht zu ermitteln.

Dieser Überblick will versuchen, bisherige chemische Studien über die Sequenzverteilung in Copolymeren zusammenzustellen. Physikalische Erörterungen über Messungen der Se-

quenzverteilung werden in einem späteren Aufsatz behandelt. Untersuchungen über die Bestimmung der Taktizität in Homopolymeren werden nur dann erwähnt, wenn sich die Methoden auch für die Charakterisierung der Sequenzverteilung in Copolymeren eignen.

### B. Theoretische Grundlagen zur Messung der Sequenzverteilung

Die experimentelle Bestimmung der Sequenzverteilung in Copolymeren ist im Prinzip sehr einfach. Es ist nur notwendig, die Häufigkeit eines beliebigen Strukturmerkmals des Copolymeren zu bestimmen. Bei den meisten chemischen Untersuchungen wird der Prozentsatz von A–A-, A–B- oder B–B-Bindungen gemessen, während bei den meisten physikalischen Methoden der Prozentsatz von A- oder B-Einheiten bestimmt wird, die im Zentrum verschiedener Dreier-, Fünfer- oder Siebenerfolgen (Triaden, Pentaden, Heptaden) vorhanden sind. Zum Beispiel kann im Copolymeren (1) der Prozentsatz von A–A-Bindungen (durch Pfeile gekennzeichnet) oder der Prozentsatz von A-Einheiten in Triaden des Typs A–A–B (durch Sterne gekennzeichnet) bestimmt werden.



[\*] Ein Beitrag über physikalische Untersuchungen zur Sequenzverteilung erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.

[1] E. Merz, T. Alfrey u. G. Goldfinger, J. Polymer Sci. 1, 75 (1946).

[2] T. Alfrey u. G. Goldfinger, J. chem. Physics 12, 205 (1944).

[3] F.T. Wall, J. Amer. chem. Soc. 66, 2050 (1944).

Die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnisse können durch die Einführung der Blockzahl  $R$  (run number) [4] miteinander verglichen werden.

Die Blockzahl  $R$  eines Copolymeren ist definiert als die durchschnittliche Anzahl von Monomersequenzen (oder Blöcken), die in einer Copolymerkette pro 100 Monomereinheiten auftreten. In der Copolymersequenz (1) mit zwanzig Einheiten sind zwölf Blöcke (unterstrichen) vorhanden; diese Kette hat die Blockzahl 60.

Die Gleichungen (a) bis (f) sind Beispiele für die Verknüpfung der Blockzahl  $R$  mit der molaren Zusammensetzung des Copolymeren (% A und % B) und meßbaren Angaben über die Copolymerstruktur.  $f$  in den Gleichungen (d) bis (f) bedeutet den Bruchteil an A-Einheiten, die in der Mitte von AAA-, BAA- (und AAB-) sowie BAB-Triaden enthalten sind.

$$\frac{\% \text{ A-B-Bindungen}}{(\text{einschließlich B-A-Bindungen})} = R \quad (\text{a})$$

$$\% \text{ A-A-Bindungen} = \% \text{ A} - R/2 \quad (\text{b})$$

$$\% \text{ B-B-Bindungen} = \% \text{ B} - R/2 \quad (\text{c})$$

$$f_{\text{AAA}} = \frac{(\% \text{ A} - R/2)^2}{(\% \text{ A})^2} \quad (\text{d})$$

$$f_{\text{BAA}} = \frac{R(\% \text{ A} - R/2)}{(\% \text{ A})^2} \quad (\text{e})$$

$$f_{\text{BAB}} = \frac{R^2}{4(\% \text{ A})^2} \quad (\text{f})$$

Diese Ausdrücke, in Verbindung mit analogen Ausdrücken für B enthaltende Triaden, werden bei den meisten Sequenzverteilungsstudien verwendet. In einigen Fällen müssen A- oder B-Einheiten, die in Pentaden oder größeren Sequenzen enthalten sind, in Betracht gezogen werden. Für den Bruchteil  $f$  an A-Einheiten, die in der Mitte der Pentaden ABABA enthalten sind, gilt

$$f_{\text{ABABA}} = \frac{R^2}{4(\% \text{ A}^2)} \cdot \frac{R^2}{4(\% \text{ B}^2)} = \frac{R^4}{16(\% \text{ A}^2 \cdot \% \text{ B}^2)} \quad (\text{g})$$

Im allgemeinen kann die Größe jedes meßbaren und auf die Sequenzverteilung beziehbaren charakteristischen Merkmals als eine Funktion der Blockzahl und der Copolymerzusammensetzung ausgedrückt werden. Die Blockzahl  $R$  kann auch berechnet werden, wenn die Art der Polymerisation bekannt ist. Zum Beispiel trägt die Blockzahl eines Copolymeren mit regelloser Verteilung

[4] H. J. Harwood u. W. M. Ritchey, Polymer Letters 2, 601 (1964).

$$R_{\text{regellos}} = \frac{2(\% \text{ A} \cdot \% \text{ B})}{100} \quad (\text{h})$$

Die Blockzahl für Vinyl-Copolymere kann aus den Reaktivitätsverhältnissen der Monomeren ( $r_A$  und  $r_B$ ) und dem Anteil der Monomeren A und B [Mol-%] in der Polymerisationsmischung nach Gleichung (i) ermittelt werden.

$$R = \frac{200}{2 + r_A A_x / B_x + r_B B_x / A_x} \quad (\text{i})$$

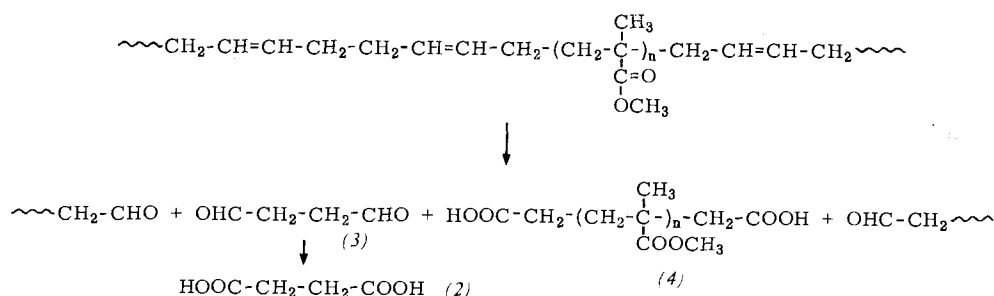
Viele theoretische Arbeiten über Taktizität und Sequenzverteilung sind veröffentlicht worden [1-3, 5-12], mehrere Methoden [13] oder Parameter [5-8] sind zur Charakterisierung solcher Verteilungen vorgeschlagen worden. In diesem Überblick soll die Sequenzverteilung ausschließlich durch die Blockzahl ausgedrückt werden.

## C. Chemische Methoden zur Messung der Sequenzverteilung

### 1. Oxydativer Abbau

In einer der ersten Arbeiten über die Copolymerstruktur haben R. Hill, J. R. Lewis und J. L. Simonsen [14] ein 50:50-Butadien(B)-Methylmethacrylat(M)-Copolymeres durch Ozonolyse abgebaut. Die Hauptprodukte waren Bernsteinsäure (2), Succindialdehyd (3) und Dicarbonsäuren mit mehreren Methylmethacrylat-Resten (4) (als Methylester isoliert).

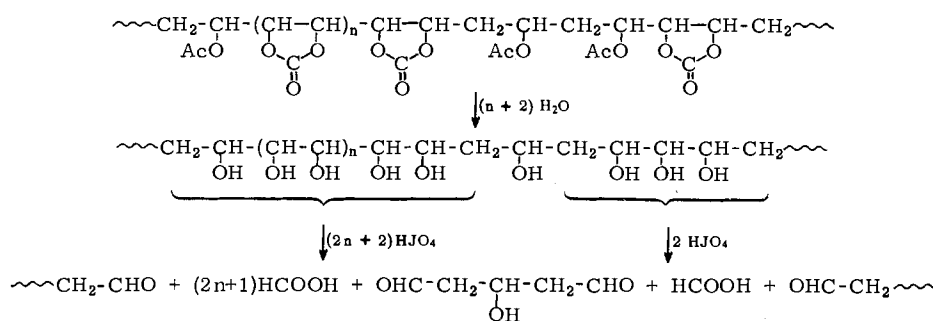
Der Prozentgehalt an Butadien (9,2%), welches als Bernsteinsäure und Succindialdehyd wiedergefunden wurde, konnte als ein Maß für die 1.4-Butadien-1.4-Butadien-Bindungen im Copolymeren angesehen werden, während der Prozentgehalt von Methylmethacrylat-Einheiten (> 51%), die als Trimethylester der 2-Methylbutan-1.2.4-tricarbonsäure [(4),  $n = 1$ ] wiedergefunden wurden, als ein Maß für die in BMB-Triaden lokalisierten Methylmethacrylat-Einheiten betrachtet



- [5] B. D. Coleman, J. Polymer Sci. 31, 155 (1958).
- [6] R. L. Miller u. L. E. Nielsen, J. Polymer Sci. 46, 303 (1960).
- [7] G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori u. D. Morero, Chim. e Ind. (Milano) 42, 125 (1960).
- [8] A. Miyake u. R. Chujo, J. Polymer Sci. 46, 163 (1960).
- [9] L. Peller, J. chem. Physics 36, 2976 (1962).
- [10] F. P. Price, J. chem. Physics 36, 209 (1962).
- [11] B. D. Coleman u. T. G. Fox, J. Polymer Sci. A 1, 3183 (1963).
- [12] W. Ring, Polymer Letters 1, 323 (1963).
- [13] S. Igarashi, Polymer Letters 1, 359 (1963).
- [14] R. Hill, J. R. Lewis u. J. L. Simonsen, Trans. Faraday Soc. 35, 1073 (1939).

werden konnte. Verwendet man diese Ergebnisse, so kann die Blockzahl des Copolymeren zu 71 (nach Gl. (f) aus dem Methylbutan-tricarbonsäure-Gehalt) bis 91 (nach Gl. (b) aus dem Bernsteinsäure- und Succindialdehyd-Gehalt) errechnet werden. Diese Werte sind beträchtlich größer als der Wert 50, der für ein regelloses 50:50-Copolymeres zu erwarten wäre. Diese Arbeit erbrachte den ersten chemischen Beweis für die starke Neigung zum Alternieren, die viele Vinyl-Copolymere zeigen.

Marder und Schuerch [15] benutzten zum Studium der Sequenzverteilung von hydrolysierten Vinylacetat-Vinylencarbonat-Copolymerisaten ein anderes selektives Oxydationsverfahren. Das hydrolysierte Copolymerisat wurde mit Perjodsäure abgebaut, und es wurde die Menge der beim Abbau gebildeten Ameisensäure bestimmt. Bei dieser Untersuchung sollte die Menge der verbrauchten Perjodsäure ( $M_{HIO_4}$ ) ein Maß für die Copolymer-Zusammensetzung sein, und ein Vergleich



dieser mit der Menge der in Freiheit gesetzten Ameisensäure ( $M_{\text{HCOOH}}$ ) sollte den Anteil an Vinylenglykol-Sequenzen ergeben. Die Blockzahl eines Copolymeren

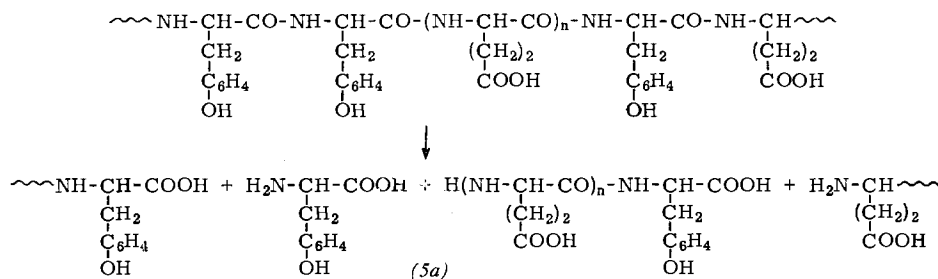
Tabelle 1. Perjodsäure-Abbau von hydrolysierten Vinylencarbonat-Vinylacetat-Copolymerisaten [15] [a].

VG im Copolymeren [Mol-%]	M <sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub> [Mol/g]·10 <sup>3</sup>		M <sub>HCOOH</sub> [Mol/g]·10 <sup>3</sup>		M <sub>HCOOH</sub> / M <sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub></sub>	
	Ber.	Beob.	Ber.	Beob.	Ber.	Beob.
30,0	22	18	11,8	8,7	0,54	0,49
25,7	17,5	15	9,3	7,8	0,53	0,51
20,9	13,3	13	7,0	5,6	0,52	0,43

[a] VG — Vinylenglykol, M — Menge.

## 2. Enzymatischer Abbau

Kanakkanatt [16] untersuchte den Chymotrypsin-Abbau von L-Glutaminsäure-L-Tyrosin-Copolymeren. Chymotrypsin erleichtert die selektive Hydrolyse von C-Tyrosylpeptid-Bindungen im Copolymeren, so daß freies Tyrosin und Glutaminsäurepeptide mit C-Tyrosin-Endgruppen während der Hydrolyse entstehen. Die



kann aus diesen Werten und dem Vinylenglykol-Gehalt (Mol-% VG) entsprechend Gleichung (k) abgeleitet werden.

$$R = 4 (\% \text{ VG}) (1 - M_{\text{HCOOH}}/M_{\text{HIO}_4}) \quad (\text{k})$$

Leider verbrauchen die Produkte der Polymeroxydation auch Perjodsäure und setzen Ameisensäure in Freiheit. *Marder* und *Schuerch* konnten aber das Ausmaß der Überoxydation bis zu einem gewissen Grad abschätzen. Tabelle 1 vergleicht die experimentell bestimmten  $M_{\text{HCOOH}}/M_{\text{H}_2\text{O}_4}$ -Verhältnisse mit den aus den errechneten Sequenzverteilungen vorausgesagten Werten, wobei die Überoxydation berücksichtigt wurde.

Der Bruchteil (F) des Tyrosins, das als freies Tyrosin wiedergewonnen wurde, kann auf die Blockzahl und auf den molaren Prozentgehalt von Tyrosin (% T) im Copolymeren bezogen werden (siehe auch Gl. (b)).

$$\% \text{ T-T-Bindungen} = F \cdot \% \text{ T} = \% \text{ T-R}/2 \quad (1)$$

$$F = 1 - R / (2 \cdot \% T)$$

Kanakkanatt studierte den Abbau eines angeblich regellosen 5:95-L-Tyrosin-L-Glutaminsäure-Copolymeren. Weil  $R_{\text{regellos}}$  für solch ein Copolymeres 9,5 sein würde, wurde erwartet, daß durch Chymotrypsin nur eine sehr geringe Menge Tyrosin ( $F = 0,05$ ) aus dem Copolymeren freigesetzt würde. Tyrosin wurde jedoch aus der

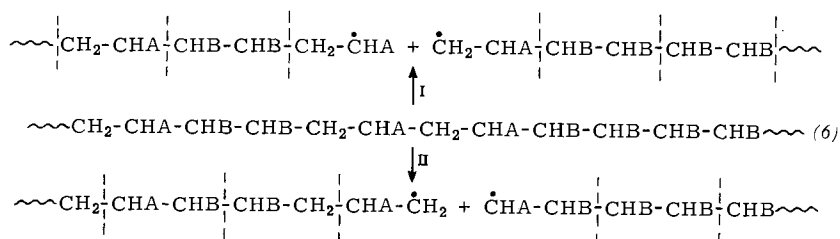
[15] H. L. Marder u. C. Schuerch, J. Polymer Sci. 44, 129 (1960).

[16] *A.T. Kanakkanatt*, Dissertation, University of Akron, 1963, noch nicht veröffentlicht.

Hydrolyse-Mischung in sehr hohen Ausbeuten ( $> 90\%$ ) gewonnen, und beim Dialysieren der Hydrolyse-Mischung konnte Poly-L-glutaminsäure hohen Molekulargewichts in 53-proz. Ausbeute erhalten werden. Diese Ergebnisse zeigen, daß das Copolymere eher die Struktur eines Block-Mischpolymeren hatte als die erwartete regellose Struktur, und daß die gegenwärtigen Vorstellungen über das Copolymerisationsverhalten von Aminosäure-Derivaten geändert werden müssen. Früher nahm man an, daß diese Verbindungen regellos copolymerisieren, aber jetzt hat es den Anschein, daß sich einige der regellosen Copolymerisation widersetzen.

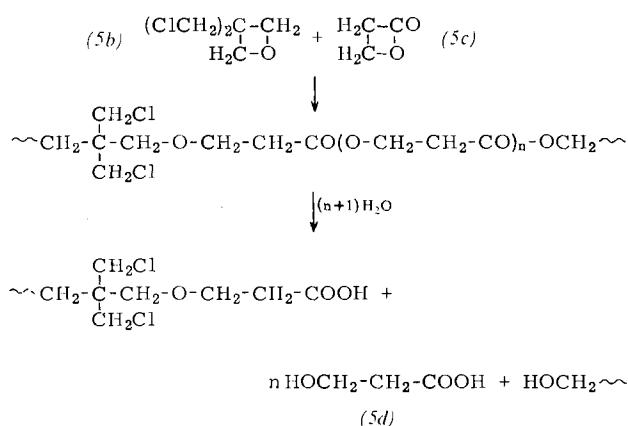
die ursprünglich vorhandenen Atome enthalten, oder sie können Atome enthalten, die vorher mit benachbarten Monomereinheiten verbunden waren.

Die Copolymerkette (6) kann als Ergebnis einer Polymerisation der Monomeren  $\text{CH}_2=\text{CHA}$  und  $\text{CHB}=\text{CHB}$  angesehen werden. Durch Homolyse von  $\text{CHA}-\text{CHB}$ -Bindungen (intermonomere oder äußere Bindungen, Weg I) ausgelöste Depolymerisationen würden die ursprünglichen Monomeren zurückbilden, während die durch Homolyse von  $\text{CH}_2-\text{CHA}$ - oder  $\text{CHB}-\text{CHB}$ -Bindungen (intramonomere oder innere Bindungen, Weg II) bewirkten Depolymerisationen die „Misch“-Monomeren,  $\text{CH}_2=\text{CHB}$  und  $\text{CHA}=\text{CHB}$ , ergeben würden.



### 3. Selektive Hydrolyse

Ähnlich wie Kanakkanatt [16] werteten auch Tada, Saegusa und Furukawa [17] ihre Ergebnisse aus. Diese Gruppe untersuchte die Sequenzverteilung von Copolymeren aus 3,3-Bis-chlormethyl-oxacyclobutan (5b) und  $\beta$ -Propiolacton (5c). Die Menge der hydrolytisch freigesetzten 3-Hydroxypropionsäure (5d) ist ein Maß für den Anteil der Ester-Ester-Bindungen im Copolymeren. In diesem Fall handelt es sich um ein Block-Mischpolymere.



#### 4. Thermischer Abbau

Der thermische Abbau von Copolymeren ergibt oft große Mengen der Monomeren. Solche Abbaureaktionen verlaufen allgemein nach einem Depolymerisations- oder „Reißverschluß-Öffnungs“-Mechanismus. Je nachdem, wie die Depolymerisation der Ketten ausgelöst wird, können die regenerierten Monomeren nur

Ähnliche Effekte konnten bei der Pyrolyse von Copolymeren aus  $\text{CH}_2=\text{CHA}$  und  $\text{CH}_2=\text{CHB}$  beobachtet werden, wobei eines der Monomeren markierte Methylengruppen enthält.

Wall [18] hat vorgeschlagen, die Größe  $\Theta/2$  zur Darstellung des Anteils von inneren Monomerbindungen zu benutzen, die während einer Copolymer-Pyrolyse gelöst werden. Die regellose Depolymerisation eines Copolymeren wird dann durch  $\Theta = 1$  charakterisiert, und die durch Pyrolyse erhaltene Ausbeute  $Y$  an regeneriertem und an „Misch“-Monomerem kann durch die Copolymerzusammensetzung,  $R$  und  $\Theta$  ausgedrückt werden (Gleichungen (m) bis (o)).

$$Y_{CH_2=CHB} = Y_{CHA-CHB} = R \cdot \otimes / 4 \quad (m)$$

$$Y_{CH_2=CHA} = \% (CH_2=CHA) - R \cdot \ominus / 4 \quad (n)$$

$$Y_{\text{CHB-CHB}} = \% (\text{CHB}=\text{CHB}) - R \cdot \Theta / 4 \quad (9)$$

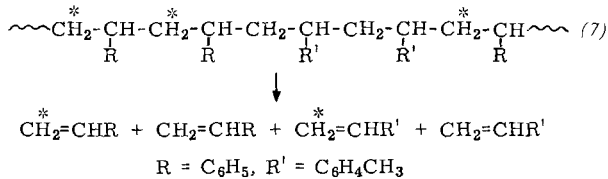
Weil wenige Polymere bei der Depolymerisation ausschließlich Monomereinheiten ergeben, versuchte *Wall* die Bildung von Oligomeren zu berücksichtigen. Er pyrolysierte das Copolymere und das entsprechende Homopolymere und verglich die Mengen an regenerierten Monomeren. Dieses Vorgehen ist in einigen Fällen nützlich, in anderen führt es zu bizarren Ergebnissen, besonders bei Copolymeren, die sich von Dienen ableiten.

Durch Studien über die Pyrolyse von  $\beta$ -Deuterostyrol-Methylmethacrylat- und Styrol-Dimethylfumarat-Copolymeren konnte *Wall* die Mengen der Pyrolyse-Produkte zu der erwarteten Sequenzverteilung in Beziehung setzen, indem er für die beiden Systeme  $Q$ -Werte von ungefähr 1 und 1,25 benutzte. Deuterostyrol-Methylmethacrylat-Copolymere schienen auf diese Weise regellos abzubauen, während Styrol-Dimethylfumarat-Copolymere eine geringe Neigung zur Spaltung innerer Monomerbindungen zeigten.

[17] K. Tada, T. Saegusa u. J. Furukawa, Makromolekulare Chem. 71, 71 (1964).

[18] L. A. Wall u. J. H. Flynn, Rubber Chem. Technol. 35, 1195 (1962); L. A. Wall in M. Kline: Analytical Chemistry of Polymers. Interscience, New York 1962, Teil II, Kap. V.

Morthland und Brown [19] stellten Copolymere von [ $\beta$ - $^{14}$ C]-Styrol mit m- und p-Methylstyrol her und pyrolysierten Filme der Copolymeren (7) bei 300 bis 400 °C. Die Radioaktivität von Styrol, das durch die Pyrolyse zurückgewonnen wurde, war geringer als die des ursprünglichen Monomeren, was auf die Verdünnung mit „Misch“-Styrol, das beim Abbau gebildet wurde, zurückzuführen war. Das zurückgebildete Methylstyrol war ebenfalls radioaktiv.



Bei vollständiger Rückbildung der Monomeren würde die Aktivität  $a_s$  des zurückgebildeten Styrols (S) proportional dem Bruchteil der Styroleinheiten sein, die in ursprünglicher Form zurückgewonnen wurden, und die Aktivität  $a_{\text{MeS}}$  der zurückgebildeten Methylstyroleinheiten (MeS) würde proportional dem Bruchteil der erhaltenen „Misch“-Einheiten sein.

$$a_s = \frac{\% \text{ S-R } \Theta/4}{\% \text{ S}} \cdot a_s^0 \quad (p)$$

$$a_{\text{MeS}} = \frac{\text{R } \Theta}{4 (\% \text{ MeS})} \cdot a_s^0 \quad (q)$$

$$\frac{a_s}{a_{\text{MeS}}} = \frac{(\% \text{ MeS}) \cdot (\% \text{ S-R } \Theta/4)}{(\% \text{ S}) \text{R } \Theta/4} \quad (r)$$

$a_s^0$  = Aktivität des ursprünglichen Styrolmonomeren

Brown und Morthland sagten für verschiedene [ $\beta$ - $^{14}$ C]-Styrol-Methylstyrol-Copolymere die  $a_s/a_{\text{MeS}}$ -Werte voraus, wobei sie einen regellosen Abbau ( $\Theta = 1$ ) und eine regellose Verteilung der Monomereinheiten im Copolymeren [ $\text{R} = (\% \text{ S}) (\% \text{ MeS})/50$ ] annahmen. Die Ergebnisse (Tabelle 2) stützen die Annahmen.

Tabelle 2. Pyrolyse von [ $\beta$ - $^{14}$ C]-Styrol(S)-Methylstyrol(MeS)-Copolymeren [19].

Comonomeres	Styrol im Copolymeren [%]	Pyrolyse		Monomerausb. [%]	$a_s/a_{\text{MeS}}$ [a]	
		Zeit [min]	Temp. [°C]		Beob.	Ber.
p-Methylstyrol	46,9	60	310	5,5	3,059	3,141
	46,9	75	355	28,5	3,102	3,141
	46,9	135	375	8,7	3,937	3,141
m-Methylstyrol	48,2	30	400	60,0	3,279	3,075
	48,4	1560	300	68,6	2,612	3,066

[a]  $a$  = Aktivität [ $\text{Impulse min}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$ ].

Die Dampfphasenchromatographie und die Massenspektrometrie sind wirksame Hilfsmittel zur Untersuchung der Copolymer-Pyrolyse-Produkte. Shibasaki und Kambe [20,21] verwendeten die Dampfphasen-

[19] F. W. Morthland u. W. G. Brown, J. Amer. chem. Soc. 78, 469 (1956).

[20] Y. Shibasaki u. H. Kambe, Chem. high Polymers (Tokyo) 21, 71 (1964).

[21] Y. Shibasaki, Chem. high Polymers (Tokyo) 21, 125 (1964).

chromatographie zur Bestimmung der Monomerausbeuten bei der Pyrolyse von Styrol-Acrylnitril- und Styrol-Methylmethacrylat-Copolymeren. Ihre Ergebnisse wurden durch die „Grenzeffekt“-Parameter  $\beta_A$  und  $\beta_B$  für die Monomeren A und B ausgedrückt. Diese Parameter sind mathematisch den Wallischen Werten  $\Theta_A/2$  und  $\Theta_B/2$  äquivalent, aber sie haben eine andere physikalische Bedeutung:  $\beta_A$  ist z. B. eine Funktion der Wahrscheinlichkeit  $P_{AB}$ , mit der das Monomere A aus Radikalen vom Typ  $\sim\text{BA}^*$  erhalten wird, bezogen auf  $P_{AA}$  für die Gewinnung von A aus Radikalen vom Typ  $\sim\text{AA}^*$ .

$$\beta_A = \frac{P_{AA} - P_{AB}}{P_{AA}} \quad (s)$$

Grenzeffekt-Parameter, die aus Meßwerten mit ähnlichen Gleichungen wie (m) bis (o) berechnet wurden, waren für ein gegebenes Copolymeres über einen weiten Zusammensetzungsbereich hinreichend konstant, vorausgesetzt, daß die experimentellen Bedingungen konstant gehalten wurden. Die erhaltene Konstanz beweist, daß sich diese Betrachtungsweise als Methode zur Bestimmung der Sequenzverteilung eignet. Shibasaki verwendet experimentell ermittelte  $\beta$ -Werte von Styrol (S) und Acrylnitril (AN) zur Bestimmung des Prozentgehaltes von S-AN- (und AN-S)-Bindungen, die in handelsüblichen Styrol-Acrylnitril-Copolymeren vorliegen. Die Einzelmessungen gaben gut übereinstimmende Werte.

Die Pyrolyse - Dampfphasenchromatographie - Verfahren, bei denen Copolymerzerfall und Produktanalyse im wesentlichen eine Operation sind, werden wahrscheinlich bei künftigen Studien sehr wertvoll sein, besonders, wenn nur angenäherte Informationen über die Sequenzverteilung erforderlich sind. In der ersten Untersuchung dieser Art berichteten Bombaugh, Cook und Clampitt [22], daß die Methanol-Menge bei der Pyrolyse von Äthylen-Methylacrylat-Copolymeren zunimmt, wenn der Block-Charakter der Copolymeren stärker wird. Das Mengenverhältnis von Methanol zu Methylacrylat eignet sich zur Unterscheidung von Copolymeren und Homopolymermischungen. Copolymere, die nach die-

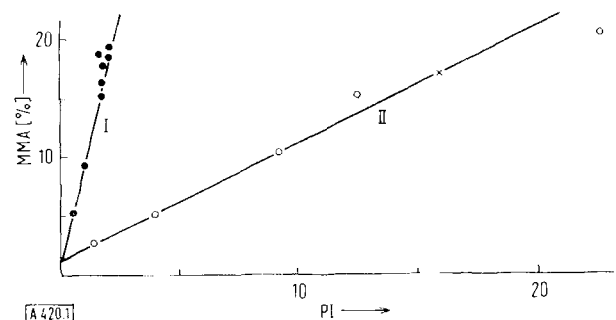


Abb. 1. Pyrolyse und Dampfphasenchromatographie von Äthylen-Methylmethacrylat-Copolymeren [22].

Ordinate: MMA = Methylmethacrylat [Gew.-%].

Abszisse: PI = „Pyrolyseindex“ = Fläche des Methylmethacrylat-Maximums/Fläche des  $\text{C}_8$ -Maximums/Molenbruch des Äthylens im Copolymeren.

●—●—: Regellose Copolymere.

○—○—: Homopolymermischungen.

x: Pfropfcopolymeres.

[22] K. J. Bombaugh, C. E. Cook u. B. H. Clampitt, Analytic. Chem. 35, 1834 (1963).

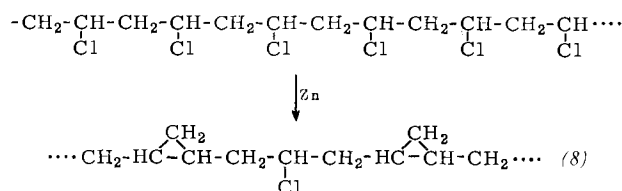
Außerdem sinkt bei der Pyrolyse von Äthylen-Methylmethacrylat-Copolymeren die Menge von zurückgebildetem Methylmethacrylat im gleichen Maße wie die Anzahl der Äthylen-Methylmethacrylat-Bindungen im Copolymeren ansteigt. Die Untersuchungsergebnisse sind in Abbildung 1 wiedergegeben.

#### D. Studien über Copolymerveränderungen

## 1. Intrasequenz-Cyclisierungsreaktionen

In vielen Homopolymeren können die Monomereinheiten cyclisiert werden. Beispiele solcher Reaktionen sind der Chlorentzug aus Polyvinylchlorid mit Zink [23], die Selbstkondensation von Methylvinylketon [24] und die bei Poly- $\alpha$ -halogen-acrylsäure oder ihren Estern beobachteten Cyclisierungen [25–27].

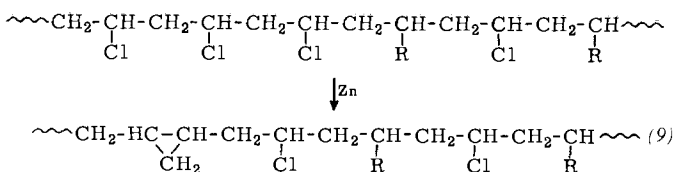
Solche Umsetzungen sind gewöhnlich unvollständig, weil mit fortschreitendem Cyclisierungsprozeß reaktionsfähige Gruppen zwischen cyclischen Strukturen isoliert werden wie im Produkt (8) aus Polyvinylchlorid. Das mögliche Höchstmaß der Cyclisierung ist für verschiedene Reaktionen [28, 29] berechnet worden, wobei ein regelloser Verlauf der Cyclisierungen angenommen wurde. Die experimentellen Ergebnisse [23, 30] stimmen ausgezeichnet mit den Berechnungen überein.



In Copolymeren können cyclisierbare Monomereinheiten auch zwischen Comonomereinheiten oder zwischen Comonomereinheiten und cyclisierten Anteilen isoliert werden wie im Produkt (9) aus einem Polyvinylchlorid-Copolymeren.

Die maximal mögliche Cyclisierung sollte in einem Copolymeren geringer sein als in entsprechenden Homopolymeren, und sie sollte stark von der Sequenzverteilung abhängen. Dieses statistische Problem ist bei Vinylchlorid-Copoly-

- [23] C. S. Marvel, J. H. Sample u. M. F. Fox, J. Amer. chem. Soc. 61, 3241 (1939).
- [24] C. S. Marvel u. C. L. Levesque, J. Amer. chem. Soc. 60, 280 (1938).
- [25] G. Smets u. P. Flore, J. Polymer Sci. 35, 519 (1959).
- [26] C. S. Marvel, E. D. Weil, L. B. Wakefield u. C. W. Fairbanks, J. Amer. chem. Soc. 75, 2327 (1953).
- [27] L. M. Minsk u. W. O. Kenyon, J. Amer. chem. Soc. 72, 2651 (1950).
- [28] P. J. Flory, J. Amer. chem. Soc. 61, 1518 (1939).
- [29] F. T. Wall, J. Amer. chem. Soc. 64, 269 (1942).
- [30] C. S. Marvel u. C. L. Levesque, J. Amer. chem. Soc. 60, 280 (1938).

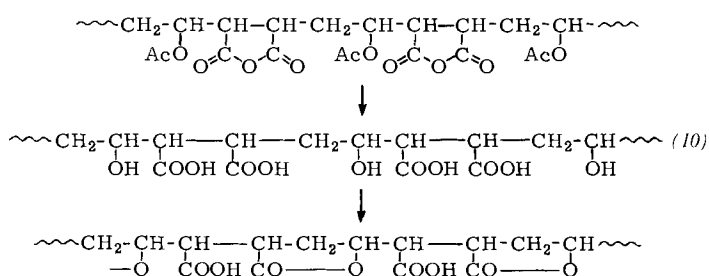


meren [31,32] und bei regellosen Methylvinylketon-Copolymeren [29] diskutiert worden, aber nur Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymere sind experimentell untersucht worden. Die Ergebnisse früherer Studien [33] über solche Copolymere scheinen zwar hinreichend mit statistischen Erwartungen übereinzustimmen, aber neuere Ergebnisse zeigen, daß ungefähr 87 Prozent der Chloratome in solchen Copolymeren ohne Rücksicht auf die Copolymerzusammensetzung mit Zink entfernbar sind [34].

Die früheren Ergebnisse waren also nur ein Spiegelbild der relativen Zerfallsgeschwindigkeiten, aber weniger ein Maß für die Anzahl isoliert stehender Vinylchlorideinheiten im Copolymeren.

## 2. Intersequenz-Cyclisierungsreaktionen

Cyclisierungsreaktionen, die nur bei Intersequenzbindungen auftreten, können weitgehende Aufschlüsse über die Sequenzverteilung geben. Die Lactonisierung von hydrolysiertem Vinylacetat-Maleinsäureanhydrid-Copo-



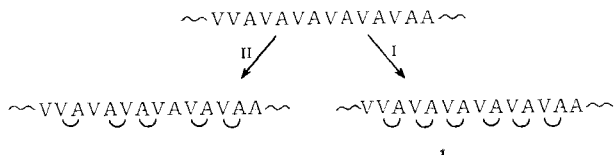
lymerem (10) ist ein gutes Beispiel. *Minsk, Waugh* und *Kenyon* [35] bemerkten zum Beispiel, daß hydrolysiertes 1:1-Vinylacetat-Maleinsäureanhydrid-Copolymeres in ein Material umgewandelt werden kann, in dem 46,8 Prozent der Carboxylgruppen lactonisiert sind. Diese Ergebnisse zeigen, daß das Copolymere eine fast vollständig alternierende Struktur in Übereinstimmung mit den Copolymerisations-Charakteristiken von Vinylacetat-Maleinsäureanhydrid-Systemen besitzt.

Die zuerst von *Price* erwähnte Möglichkeit, daß der Grad der Lactonbildung in hydrolysierten Vinylacetat-Acrylester-Copolymeren ein Maß für deren Sequenzverteilung sein könne, wurde in einer der früheren theoretischen Arbeiten über die Copolymerisation [1] diskutiert. Zwei Arbeitsgruppen [36,37] leiteten unabhängig voneinander Ausdrücke ab, die aus den Reaktivitäts- und

- [31] *F. T. Wall*, J. Amer. chem. Soc. 62, 803 (1940).  
 [32] *F. T. Wall*, J. Amer. chem. Soc. 63, 1862 (1941).  
 [33] *C. S. Marvel*, *G. D. Jones*, *T. W. Mastin* u. *G. L. Schertz*, J. Amer. chem. Soc. 64, 2356 (1942).  
 [34] *T. Alfrey, jr.*, *H. C. Haas* u. *C. W. Lewis*, J. Amer. chem. Soc. 73, 2851 (1951).  
 [35] *L. M. Minsk*, *G. P. Waugh* u. *W. O. Kenyon*, J. Amer. chem. Soc. 72, 2646 (1950).  
 [36] *T. Alfrey, jr.*, *C. Lewis* u. *B. Magel*, J. Amer. chem. Soc. 71, 3793 (1949).  
 [37] *I. Sakurada* u. *K. Kawashima*, Chem. high Polymers (Tokyo) 8, 142 (1951); Chem. Abstr. 47, 344 (1953).

Mengenverhältnissen der Monomeren den Grad der Lactonbildung bei Copolymeren vorauszusagen gestatteten, die aus gegebenen Monomermischungen bei niedrigem Umsatz hergestellt wurden. Beide Gruppen nehmen an, daß Lactonringe nur an den Vinylalkohol-(V)-Acrylsäure(A)-Bindungen gebildet werden, und zwar regellos über die Polymerketten verteilt.

Annahmen dieser Art sollten jedoch nicht ohne Einschränkung gemacht werden; wenn sehr stabile Ringe reversibel gebildet werden können, ist eher eine maximale (Weg I) als eine regellose Cyclisierung (Weg II) zu erwarten.



Bei der Berechnung des Grades der Lactonbildung, der bei einem gegebenen Copolymeren erwartet werden kann, betrachteten *Sakurada* und *Kawashima* [37] das Verhalten von Säure-(zu Alkohol-)Einheiten in den zehn möglichen Anordnungen einer Pentade. Es ist einzusehen, daß die gekennzeichneten Säureeinheiten (A) in den Pentaden AA $\dot{A}$ AA, AA $\dot{A}$ AV oder VA $\dot{A}$ AV keine Lactone bilden können. Die Säureeinheiten  $\dot{A}$  in den Pentaden VV $\dot{A}$ VV, VV $\dot{A}$ VA, VV $\dot{A}$ AA oder VV $\dot{A}$ AV werden fast gewiß zu Lactonen umgesetzt, weil ausschließlich sie mit beiden (erste Pentade) oder einer der benachbarten Alkoholgruppen (V) reagieren können. In Pentaden des Typs AA $\dot{A}$ VA und VA $\dot{A}$ VA haben die Säureeinheiten  $\dot{A}$  eine ungefähr 50-proz. Chance, zu Lactonen umgesetzt zu werden. Schließlich war anzunehmen, daß alle Säureeinheiten in den Pentaden AV $\dot{A}$ VA in Lactone umgewandelt würden. Die letzte Annahme wurde als falsch erkannt (nur ungefähr 80 % können cyclisiert werden), aber sie vereinfachte den Ansatz, und der Fehler war ziemlich gering. Zur Berechnung der erwarteten Anzahl von Lactonbindungen in einem Copolymeren zählten *Sakurada* und *Kawashima* die Säuregruppen in einem Copolymeren mit 100 Einheiten zusammen, welche zu Lacton umgesetzt werden konnten. Benutzt man unsere Terminologie, so erhält man Gleichung (t). (Siehe auch Gl. (d)–(g)).

Lactoneinheiten/100 Monomereinheiten

$$= \% A(f_{VVAVV} + f_{VVAVA} + f_{VVA\dot{A}A} + f_{VVA\dot{A}V} + f_{AVAVA} + \frac{1}{2} f_{AAAVA} + \frac{1}{2} f_{VA\dot{A}VA}) \quad (t)$$

% A = Prozentgehalt an Monomerem mit Säuregruppen,

$f_{VVAVV}$  = Bruchteil an A-Einheiten, die in der Mitte von VVAVV-Einheiten enthalten sind.

Nach einer konduktometrischen Methode von *Matsumoto* [38] bestimmten *Sakurada* und *Kawashima* die Zusammensetzungen und Lactongehalte von hydrolysierten Vinylacetat-Methylacrylat-Copolymeren. Die Copolymeren wurden aus mehreren Monomermischungen

[38] T. Matsumoto, Chem. high Polymers (Tokyo) 7, 142 (1950); Chem. Abstr. 45, 7816 (1951).

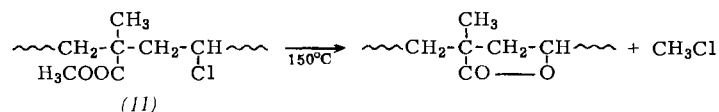
in verschiedenen Ausbeuten hergestellt. Die hydrolysierten Copolymeren lactonisierten in saurer Lösung spontan. Es wurde eine graphische Methode benutzt, um für jede Probe die Durchschnittszusammensetzung und den erwarteten Grad der Lactonbildung zu berechnen. In Tabelle 3 werden die experimentellen Ergebnisse mit den berechneten verglichen.

Tabelle 3. Lactongehalt von Vinylacetat-Methylacrylat-Copolymeren [37].

Methylacrylat vor der Polymeris. [Mol-%]	Copolymer-Ausb. [%]	Hydrolysiertes Copolymeres: Acrylsäure [Mol-%]		Lactongehalt [Mol-%]	
		Beob.	Ber.	Beob.	Ber.
20	32,8	47,5	44,4	29,1	29,9
20	37,2	46,4	42,4	22,2	29,3
20	87,0	22,3	23,0	13,4	17,1
50	87,0	53,9	57,0	22,9	21,7

*Zutty* und *Welch* [39] haben unlängst ein anderes vielversprechendes Beispiel einer Intersequenz-Cyclisierung veröffentlicht. Sie beobachteten, daß Vinylhalogenid-Methylmethacrylat-Copolymere beim Erhitzen unter Methylhalogenid-Abgabe und Bildung steifer Schäume mit guter Druckfestigkeit lactonisieren können.

Die Autoren bewiesen, daß diese Reaktion nur intramolekular und vermutlich nur bei Intersequenzbindungen [wie in (11)]



abläuft. *Smets* [40] berichtet über andere Cyclisierungsreaktionen bei Polymeren, z. B. die Bildung von Imiden, Lactamen,  $\alpha$ -Tetralon- und Indaneinheiten.

Es scheint deshalb möglich, Cyclisierungsmethoden auch für andere Sequenzverteilungsstudien zu verwenden. Cyclisierungsreaktionen wurden bisher kaum benutzt, um die Taktizität von Homopolymeren zu charakterisieren, obwohl sich Acetale von isotaktischem und syndiotaktischem Polyvinylalkohol in ihrer Stabilität unterscheiden [41]. Die Gleichgewichtskonstanten für die Acetalbildung sind bei mehreren stereoregulären Polyvinylalkoholen verschieden, und ihre Acetale hydrolysieren verschieden schnell [42].

### 3. Die Reaktionsfähigkeit von Copolymeren

Nachbargruppeneffekte [43] können eine sehr wichtige Rolle bei Copolymerreaktionen spielen, und es ist möglich, daß die Reaktionsfähigkeit von Monomereinheiten in Copolymeren durch die unmittelbare oder sequenz-

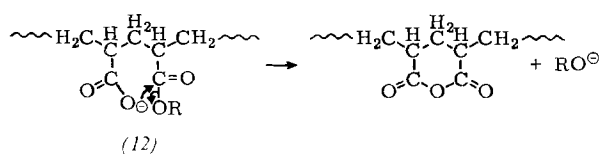
[39] N. L. Zutty u. F. J. Welch, J. Polymer Sci. A 1, 2289 (1963).

[40] G. Smets, Makromolekulare Chem. 34, 190 (1959).

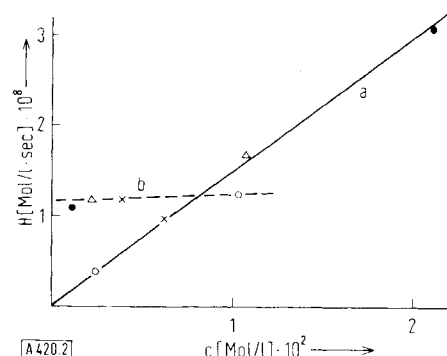
[41] K. Fujii, J. Ukida u. M. Matsumoto, Polymer Letters 1, 696 (1963).

[42] F. Fujii, J. Ukida u. M. Matsumoto, Makromolekulare Chem. 65, 86 (1963).

[43] M. L. Bender, Chem. Reviews 60, 53 (1960).



[55] G. Smets u. W. Van Humbeeck, J. Polymer Sci. A 1, 1227 (1963).

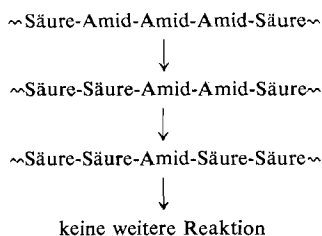


[57] S. H. Pinner, J. Polymer Sci. 10, 379 (1953).



Amidhydrolyse regellos verläuft und daß isolierte Amidgruppen nicht mehr reagieren können. Die Voraussagen stimmten gut mit experimentellen Ergebnissen überein, wie Tabelle 4 zeigt.

*Pinner* nahm eine regellose Hydrolyse der Amidgruppen an; das ermöglicht aber keine Erklärung der beobachteten Selbstbeschleunigung. Es ist interessant, daß die experimentellen Ergebnisse auch dann mit den errechneten übereinstimmen, wenn man annimmt, daß in jeder Amid-Sequenz eine Amidgruppe hydrolyseresistent wird. Ein solches Ergebnis würde erhalten werden, wenn Amidgruppen, die einen einzelnen „Säure“-Nachbar haben, schnell hydrolysieren, andere Amidgruppen aber nicht. Unter dieser Annahme ist die Menge von nicht verseifbaren Amidgruppen gleich dem Verhältnis von Amid-Blöcken zu Amideinheiten im Copolymeren oder  $R/2$  (% Amid).



Die nach dieser Beziehung berechneten Ergebnisse sind unter Verwendung der von *Pinner* bestimmten Reaktivitätsverhältnisse (eine regellose Struktur wurde nicht angenommen) ebenfalls in Tabelle 4 enthalten.

In einer geschickten chemischen Studie über die Sequenzverteilung erforschte *Rodriguez* [58] die photochemische Bromierung von Styrol(S)-Fumaronitril(F)-Copolymeren. Die Bromierung tritt bei aliphatischen (vermutlich benzylischen) Molekülbezirken ausschließlich durch Substitution ein. Da die Bromierung freier Radikale ein relativ selektiver Prozeß ist, welcher in Bezirken hoher Elektronendichte [59] erfolgt, so sollten Styroleinheiten in der Mitte von SSS-Triaden leichter zu bromieren sein als solche in der Mitte von FSF- oder FSS-Triaden.

*Rodriguez* bemerkte, daß die Copolymeren nur teilweise bromiert werden konnten. Durch eine kinetische Untersuchung der Bromierung bestimmte er den Bromgehalt der Copolymeren bei unendlicher Reaktionszeit.

Bei Copolymeren, die weniger als 60 Mol-% Styrol enthalten, stimmt der berechnete Bromgehalt sehr gut mit dem erwarteten überein, wenn man annimmt, daß nur

[58] *L. Rodriguez*, Makromolekulare Chem. 12, 110 (1954).

[59] *C. Walling*: Free Radicals in Solution. Wiley, New York 1957, Kap. 8.

Tabelle 5. Bromierung von Styrol-Fumaronitril-Copolymeren [58].

Polymeris.-Mischung	Styrol [Mol-%]	Copolymeres	Polymeris. [%]	Brom im Copolymeren [Gew.-%]		
				Beob.	Ber. [a]	Ber. [b]
12,5	51,3	2,5	0,125	0,125	0,123	0,122
25,0	54,5	3,1	1,30	1,30	1,56	1,14
58,2	55,8	13,4	2,05	2,05	2,05	1,64
58,2	57,5	12,8	2,59	3,24	3,24	2,42
75,0	64,4	10,5	6,35	12,1	12,1	5,65
76,9	66,7	1,7	8,35	12,9	12,9	6,52
—	72,0	—	11,2	18,3	18,3	9,63

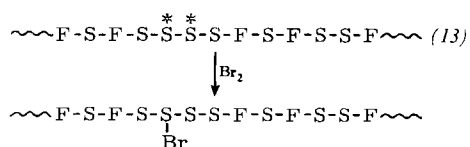
[a] Berechnet unter der Annahme, daß nur Styroleinheiten in der Mitte von SSS-Triaden bromiert werden können ( $R = 2\%$  F).

[b] Berechnet unter der Annahme, daß jeder Styrolblock mit drei und mehr Styroleinheiten in den Copolymeren nur ein Bromatom bindet ( $R = 2\%$  F).

Styroleinheiten in der Mitte von SSS-Triaden bromiert werden können. Wie in Tabelle 5 gezeigt wird, stimmt diese Beziehung nicht mehr bei Copolymeren mit mehr als 60 % Styrol: es können nicht mehr alle Styroleinheiten in der Mitte vom SSS-Triaden bromiert werden.

Diese Annahme ist auf Copolymere anzuwenden, die weniger als 65 Mol-% Styrol (siehe Tabelle 5) enthalten. Wie erwartet werden kann, gilt diese Annahme nicht für Copolymere mit relativ großen Durchschnittslängen der Styrolsequenzen.

*Rodriguez* erhielt eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, als er annahm, daß in jeden Styrolblock mit drei oder mehr Einheiten [60] nur ein Bromatom eingeführt wird. Ein solches Verhalten kann bei Copolymeren mit relativ niedrigem Styrolgehalt erwartet werden, wenn Styroleinheiten, die bromierten Styroleinheiten benachbart sind, mit Brom nicht reagieren. So sollte nur eine der beiden Styroleinheiten vom Typ SSS (mit Stern gekennzeichnet) in der Sequenz (13) bromiert werden.



Der Autor ist Herrn Maneung Hahn dankbar, der freundlicherweise mehrere japanische Artikel übersetzte. — Die Zusammenstellung dieses Aufsatzes wurde zum Teil durch Mittel der National Science Foundation und der National Institutes of Health, U.S. Public Health Service, unterstützt.

Eingegangen am 29. Juni 1964 [A 420]

Übersetzt von Dr. H. Korbanka, Frankfurt/M.-Höchst

[60] Die Anzahl solcher Blöcke (N) in einem Copolymeren mit 100 Einheiten kann aus den Blockzahlen durch die folgende Gleichung errechnet werden:

$$N = R/2 - \% S (f_{FSF} + 1/2 f_{SSSF})$$

mit  $f_{SSSF} = f_{SFSF} + f_{FFSSF}$ .