

Vinylpolymerisation. CXXIX. Pfropfung von Methylmethacrylat auf Naturkautschuk in Abwesenheit von Initiatoren*

Von Mitsuru KONDO,[†] Kuniyoshi YAMADA,^{††} Kiichi TAKEMOTO und Minoru IMOTO

Abteilung der Angewandten Chemie, Technische Fakultät der Städtischen Universität Osaka, Sumiyoshi-ku, Osaka

(Eingegangen am 2. Juli, 1965)

The graft polymerization of methyl methacrylate on natural rubber was studied in an aqueous suspension at 90°C, in the absence of initiators. It was found that methyl methacrylate could be grafted fairly smoothly on uncured natural rubber crepe and latex, both of which had previously been extracted with acetone.

Die Pfropfung von Methylmethacrylat (abgekürzt MMA) auf Naturkautschuk in Anwesenheit von Initiatoren wurde bereits ausführlich untersucht,^{1,2)} und das Pfropfpolymerisat ist unter dem Handelsnamen Heveaplus MG bekannt. Neuerdings haben Imoto und seine Mitarbeiter gefunden, dass MMA in wässriger Emulsion ohne Hilfe von Initiatoren leicht auf Stärke, Dialdehydstärke und Maltose,³⁾ und ferner auf verschiedene Natur- und Kunstfasern, vor allem beträchtlich auf Seide und Cellulosefasern⁴⁾ gepfropft werden kann.

Im Zusammenhang mit einer Reihe von unseren Untersuchungen erschien es interessant, die Pfropfung von MMA auch auf Naturkautschuk unter analogen Bedingungen zu studieren. Es ist uns nun gelungen, MMA in Abwesenheit von Initiatoren auch auf nichtvulkanisierten Naturkautschuk mit höherem Umsatz zu pfropfen. Im folgenden sollen die Resultate der Versuche beschrieben werden.

Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Da die Pfropfung von Vinylmonomeren auf Stärke und einige Fasern am besten mit MMA gelingt, wurde auch in diesen Versuchen MMA als das zu pfropfende Monomere gewählt. Die Ergebnisse einer Reihe von Versuchen sind in Tabelle I zusammengestellt.

Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, entsteht in Abwesenheit von Kautschuken (Vers. B) nur wenig Polymerisat. Während die Gewichtszunahme der

Kautschuke in Anwesenheit vom Kunstkautschuk (Vers. K) und von vulkanisiertem Kautschuk (Vers. v. K.) nicht bemerkbar ist, verläuft die Polymerisation von Methylmethacrylat in Anwesenheit von nichtvulkanisierten Naturkautschuken glatt (Vers. C-2, 3, 4 und L-2, 3, 4). Bei den Versuchen, bei denen das gebildete Polymerisat nicht mit Aceton, sondern mit Methyläthylketon (abgekürzt MÄK)/Methanol-gemisch (10:1) extrahiert wurde (C-1 und L-1), beträgt die Gewichtszunahme wesentlich weniger; das beruht möglicherweise darauf, dass bei diesen Fällen sogar auch das Pfropfpolymerisat durch MÄK extrahiert worden ist. Im Unterschied zu den Versuchen in Anwesenheit von vorher nicht gereinigten Kautschukproben ist zu beachten, dass MMA mit höherer Ausbeute auf die vorher mit Aceton extrahierte Kautschukproben gepfropft werden kann (Vers. C-3, 4 und L-3, 4), während aber die Pfropfpolymerisation kaum an deproteinisiertem Kautschuk eintritt (Vers. L-5). Aus der Beobachtung, dass die Pfropfpolymerisation beim Kunstkautschuk nicht eintritt, wird nahegelegt, dass die Pfropfpolymerisation durch die eigentlich im Naturkautschuk befindliche Proteine verursacht werden kann.

Hinzuzufügen ist, dass Luft den Pfropfungsumsatz fast gar nicht beeinflusst.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass MMA unter den beschriebenen Bedingungen ähnlich wie auf Stärke und einige Fasern auch leicht auf nichtvulkanisierten Naturkautschuk gepfropft werden kann.

Experimenteller Teil

Reagenzien.—Der handelsübliche Krepp wurde 16 Stunden mit Aceton extrahiert. Der konz. Naturkautschuklatex wurde zuerst bei 70°C getrocknet, bis er durchsichtig wurde und ein konstantes Gewicht erreichte, und dann 16 Stunden mit Aceton extrahiert. Beide Proben wurden weiter im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet; die von den mit Aceton extrahierte Fraktionen betragen 2.2% bzw. 2.4%. Der protein-

* CXXVIII Mitt.: A. Shimizu, T. Otsu und M. Imoto, *J. Polymer Sci.*, **B3**, 1031 (1965).

[†] Gegenwärtige Adresse: Matsutani Chem. Ind. AG.; Kitamura, Itami, Hyogo.

^{††} Gegenwärtige Adresse: Bando Kautschuk AG.; Hyogo-ku, Kobe.

1) F. M. Merrett und R. I. Wood, *Trans. IRI.*, **27**, 27 (1956).

2) Y. Mori, K. Sato und Y. Minoura, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. (Kogyo Kagaku Zasshi)*, **61**, 462 (1958).

3) S. Kimura, T. Takitani und M. Imoto, *Diese Bulletin*, **35**, 2012 (1962).

4) M. Imoto, M. Kondo und K. Takemoto, *Makromol. Chem.*, **89**, 165 (1965); *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. (Kogyo Kagaku Zasshi)*, **68**, 1302 (1965).

TABELLE I. PFFROPFPOLYMERISATION VON MMA AUF NATURKAUTSCHUK
(MMA 1.68 g, H₂O 60 ml, Emulgator 0.15 g, 90°C, 2 Stunden)

Vers. Nr.	Polymerisationsbedingungen			Polymere						
	Art des Kautschuks	Kautschuk g	Atmosphäre	Gesamtausbeute %	Polym.-Umsatz %	Ausbeute d. Homopolymere, g	Gew. d. gepfropft. Kautschuks g	Gew.-Zunahme d. Kautschuks, %	Pffropf.-Umsatz %	Pffropf.-Wirkungsgrad %
B	—	—	unter Luft	0.3287	7.0	—	—	—	—	—
V-1	v. K. ^{a)}	0.5153	unter Luft	0.5883	1.6	0.0730	0.5153	0	0	0
C-1	Krepp	0.5223	unter Luft	0.9742	9.7	0.4661	0.5081 ^{c)}	0	0	0
L-1	Latex	1.3632 ^{b)}	unter Luft	2.0050	13.7	0.5544	1.4506 ^{c)}	6.4	1.9	13.6
C-2	Krepp	0.5007	unter Luft	1.4909	21.2	0.7943	0.6966	39.1	4.2	19.8
L-2	Latex	0.5837 ^{b)}	unter Luft	1.4938	19.4	0.6402	0.8536	46.2	5.8	29.7
C-3	Krepp ^{a)}	0.4940	unter Luft	2.5313	43.5	0.8070	1.7243	249.0	26.3	60.4
L-3	Latex ^{a)}	0.4975	unter Luft	2.6204	45.4	1.0056	1.6148	224.6	23.9	52.6
C-4	Krepp ^{a)}	0.4865	unter N ₂	1.9918	32.2	0.6726	1.3192	171.2	17.8	55.3
L-4	Latex ^{a)}	0.5062	unter N ₂	1.6701	24.9	0.6109	1.0592	109.2	11.8	47.5
L-5	Latex ^{d)}	0.5063	unter N ₂	1.1826	14.4	0.5717	0.6109	20.7	2.2	15.5
K	KK. ^{e)}	0.5143	unter N ₂	0.5580	1.3	0.0591	0.4989	0	0	0

a) Die Kautschuke wurden vorher mit Aceton extrahiert.

b) Das Gewicht des Festkörperteils wurde als 62.7% (gemessener Wert) genommen.

c) Die gewonnenen Pffropfpolymerisate wurden mit MÄK/Methanol-gemisch (10 : 1) extrahiert. (Die anderen wurden alle mit Aceton extrahiert.)

d) Der Latex wurde durch Alkalibehandlung proteinfrei gemacht.

e) Vulkanisierter Kautschuk.

f) Kunstkautschuk (Polyisopren IR-305; Shell Chem. AG.)

freie Latex wurde nach der Methode von Pummerer⁵⁾ durch Alkalibehandlung des Latexkautschuks gewonnen. Als vulkanisierter Naturkautschuk wurde die handelsübliche Platte von ca. 2 mm Dicke gebraucht. Alle Kautschukproben wurden schliesslich im Vakuum bei Raumtemperatur über Calciumchlorid getrocknet. MMA wurde mit wässriger Natriumbisulfatlösung, 5% iger Natronlauge und dann mit 20% iger Natriumchloridlösung je dreimal gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, und anschliessend durch dreimalige Destillation im Vakuum unter Leitung von Stickstoffstrom gereinigt: Kp. 43°C (90 mmHg). Als Emulgator diente Emulgen 106 (Polyäthylenoxydderivat der Firma Kao Sekken).

Pffropfpolymerisation.—4.68 g frisch destilliertes MMA wurden mit 0.15 g Emulgator in 60 ml Wasser suspendiert und die angegebene Menge von Kautschuk in kleinen Stückchen zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde unter ständigem Rühren 2 Stunden bei 90°C gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch in überschüssiges Methanol eingegossen. Um das Homopolymere abzutrennen, wurde das Produkt nach dem Trocknen im Soxhlet-Apparat mit Aceton oder MÄK/Methanol-gemisch (10 : 1) extrahiert. Nach 18 bis 24 stündiger Extraktion war der Rückstand homopolymerefrei; er wird als Pffropfpolymerisat betrachtet. Pffropfungsumsatz, Pffropfungswirkungsgrad usw. ergeben sich aus folgenden Gleichungen:

Gewichtszunahme des Kautschuks

$$= \frac{\text{Gew. des gepfropften Kautschuks} - \text{Gew. des Kautschuks}}{\text{Gew. des Kautschuks}} \cdot 100(\%)$$

$$\text{Polymerisationsumsatz} = \frac{\text{Gesamtausbeute} - \text{Gew. des Kautschuks}}{\text{Gew. des eingesetzten Monomeren}} \cdot 100(\%)$$

$$\text{Pffropfungsumsatz} = \frac{\text{Gew. des gepfropften Kautschuks} - \text{Gew. des Kautschuks}}{\text{Gew. des eingesetzten Monomeren}} \cdot 100(\%)$$

$$\text{Pffropfungswirkungsgrad} = \frac{\text{Gew. des gepfropften Kautschuks} - \text{Gew. des Kautschuks}}{\text{Gesamtausbeute} - \text{Gew. des Kautschuks}} \cdot 100(\%)$$

Zusammenfassung

Die Pffropfpolymerisation von Methylmethacrylat auf Naturkautschuk wurde in wässriger Suspension in Abwesenheit von Initiatoren bei 90°C untersucht. Es ergab sich, dass Methylmethacrylat ziemlich glatt auf die nichtvulkanisierten, vorher mit Aceton extrahierten Naturkautschukskrepp und -latex gepfropft werden kann.

Herrn Dr. A. Kogure von Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. danken wir verbindlich für die Lieferung der Kunstkautschukproben.

5) R. Pummerer und H. Pahl, *Ber.*, **60**, 2153 (1927).