

Copolymerisation von Vinylacetat und Divinyladipat

Reaktivität der anhängenden Doppelbindungen

Von

Günther Gleixner und Johann W. Breitenbach †

Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, Österreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 16. Juni 1977)

*Copolymerization of Vinyl Acetate and Divinyl Adipate.
Reactivity of Pendent Double Bonds*

The weight average degree of polymerization of vinyl acetate—divinyl adipate copolymers (low content of divinyl adipate) is measured at conversions up to 22%. From this k_{13}/k_{12} (rate constants of reaction of growing radicals with pendent double bonds and divinyl adipate double bonds, respectively) is calculated to be 0.28. A quantitative relation for the gel point (critical conversion) is given.

Die Reaktivitätsverhältnisse (r -Werte) bei der Copolymerisation von Vinylacetat (1) und Divinyladipat (2) sowie die Cyclisierungstendenz in diesem System wurden in einer vorangegangenen Arbeit bestimmt¹. Für die theoretische Behandlung der Gelbildung bei der Copolymerisation ist noch die Kenntnis der Reaktivitätsverhältnisse der anhängenden Doppelbindungen notwendig; dafür wurden in der erwähnten Arbeit auch schon Hinweise gefunden. Es ergab sich, daß die anhängenden Doppelbindungen langsamer reagieren als die entsprechenden Doppelbindungen in der monomeren Divinylverbindung. In der vorliegenden Arbeit wird das Reaktivitätsverhältnis der anhängenden Doppelbindungen für die Polymerisation mit kleiner Divinyladipatkonzentration quantitativ bestimmt.

Für Systeme mit kleinem Gehalt an Divinylkomponente

$$D_0/M_0 \ll 1,$$

(D_0 und M_0 sind die Anfangskonzentrationen der Di- bzw. Monovinylverbindung), bei denen nur eine Radikalsorte, nämlich Ketten mit einem Monovinylradikal R als Kettenende, betrachtet werden müs-

sen) lässt sich eine einfache mathematische Behandlung geben². Die Kettenwachstumsreaktionen sind dann



Mit D_1 wird ein mit *einer* Doppelbindung in eine Polymerkette eingebautes D -Molekül (anhängende Doppelbindung), mit D_2 das mit beiden Doppelbindungen eingebaute (Vernetzung) bezeichnet.

Aus der *Flory*³—*Stockmayerschen*⁴ Vernetzungstheorie ergibt sich als Näherung (für nicht zu große Polymerisationsumsätze) für die Abhängigkeit des Gewichtsmittels des Polymerisationsgrades P_w vom Polymerisationsumsatz ϑ (in Bruchteilen)

$$1/P_w = 1/P_{w,0} - (2f D_0 / rr' M_0) \vartheta; \quad (1)$$

hier ist (neben den schon definierten Größen) $P_{w,0}$ der auf den Umsatz 0 extrapolierte Gewichtsmittelwert, f der Bruchteil der nicht cyclisierten anhängenden Doppelbindungen*.

Daraus erhält man für den kritischen Gelbildungsumsatz ϑ_{kr} nach *Flory*

$$\vartheta_{kr} = (rr'/2f) (M_0/D_0)(1/P_{w,0}). \quad (2)$$

Aus der Messung der Umsatzabhängigkeit von P_w ergibt sich bei Kenntnis der Größe f und r der Wert von r' ; damit ist man in der Lage, ϑ_{kr} in Abhängigkeit von D_0/M_0 und $P_{w,0}$ zu berechnen.

Experimentelle Durchführung

Reinigung der verwendeten Substanzen

1 (VAc): Das Monomere wurde 2mal unter N_2 über eine Füllkörperkolonne mit etwa 50 theoretischen Böden fraktioniert destilliert.

2 (DVA): Nach Entfernung des Hydrochinons mit verd. NaOH und Trocknung wurde die Substanz im Ölpumpenvak. über eine *Vigreux*-kolonne fraktioniert destilliert.

* Entsprechend den gewählten exper. Bedingungen (Anfangspolymer, kleinen Gehalt an Divinylverbindung ist $(1-f)$ der Bruchteil der durch Cyclisierung innerhalb einer Primärkette verbrauchten anhängenden Doppelbindungen; k_{13} dementsprechend die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von anhängenden Doppelbindungen mit einer fremden Radikal-Kette).

Werden bei der Bildung einer intermolekularen Vernetzungsstelle nicht eine, sondern im ganzen n anhängende Doppelbindungen verbraucht⁵, so ist in den Beziehungen für die Konzentration der anhängenden Doppelbindungen r' durch r'/n zu ersetzen¹.

Aceton: Das den Polymerisationsansätzen zur Regelung der Primärkettenlänge zugesetzte Aceton wurde folgendermaßen gereinigt:

Aceton p. a. wurde mit 0,1% Benzoylperoxid 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und dann über eine *Vigreux*-kolonne fraktioniert destilliert.

Herstellung der Polymeren

Die Polymerisationsansätze, bestehend aus den beiden Monomeren, Aceton und *AIBN*, wurden in der üblichen Weise im Hochvak. in Ampullen eingeschmolzen und in einem Flüssigkeitsthermostaten bei 50 °C polymerisiert. Die Polymeren wurden durch Fällung in n-Hexan bei tiefer Temp. isoliert, einmal umgefällt und aus Benzol gefriergetrocknet.

Lichtstreuungsmessungen

Als Lösungsmittel wurde Aceton verwendet. Die Messungen wurden mittels *Zimm*-diagramm ausgewertet. Als Brechungssinkrement wurde der für reines *PVAc* in Aceton gültige Wert (0,104) verwendet.

Ergebnisse

Copolymerisation von *VAc* (*M*) mit *DVA* (*D*) in Aceton (Ausgangs-monomerkonz. 44,4 Vol%*, $D_0/M_0 = 4,37 \cdot 10^{-3}$) mit *AIBN* ($6,35 \cdot 10^{-4}$ Mol/dm³) als Starter bei 50 °C.

Nr.	Polymerisations-dauer t, h	grav. Umsatz $\vartheta \times 10^2$	$\frac{1}{P_w} \cdot 10^4$	P_w
1	2	5,69	9,42	1061
2	3,25	10,41	8,57	1167
3	5	16,73	6,70	1493
4	6,5	22,01	5,84	1712

Polymerisation von 1 (44,4 Vol%) in Aceton mit *AIBN* ($6,35 \cdot 10^{-4}$ Mol/dm³) als Starter bei 50 °C

$[\eta]^{25}$ Aceton					
1 A	1	1,61			39,3
2 A	3,5	10,91	11,2	892	38,1

Die Abhängigkeit von $1/P_w$ vom Umsatz ist in Abb. 1 für die Versuche 1—4 dargestellt; rechnerisch erhält man nach der Methode der kleinsten Quadrate folgende Ausgleichsgerade

$$1/P_w = 1,09 \cdot 10^{-3} - 2,35 \cdot 10^{-3} \quad (3)$$

* Dieser Monomergehalt ist identisch mit dem in Tab. 2 von ¹ angegebenen. Dort heißt es irrtümlich 44,4 Vol% Aceton.

Diskussion

Der mit $f = 0,76$ erhaltene Wert von 3,2 für r' führt zu einem Verhältnis

$$\frac{k_{13}}{k_{12}} = 0,28;$$

damit ist die Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit der anhängenden Doppelbindungen an der Polymerkette gegenüber den gleich-

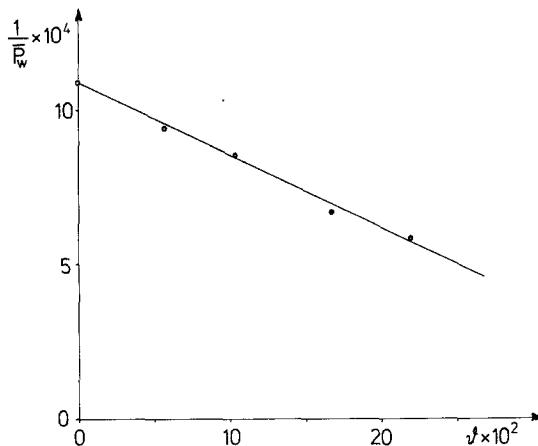


Abb. 1. Abhängigkeit des Reziprokwertes des Gewichtsmittels des mittleren Polymerisationsgrades vom Umsatz

artigen an der monomeren Divinylverbindung, d. h. die abschirmende Wirkung der Polymerkette, quantitativ festgelegt.

Aus (2) folgt für ϑ_{kr}

$$\vartheta_{kr} = 1,94 \cdot \frac{M_0}{D_0} \frac{1}{P_{w,0}} \quad (4)$$

Entsprechend den Voraussetzungen, unter welchen (1) abgeleitet wurde ($M_0/D_0 \gg 1$) [Reihenentwicklung von $(1 - \vartheta)^{2/r}$ und $(1 - \vartheta)^{1/r'}$ und Abbruch nach dem quadratischen Glied], gilt Gl. (4) um so genauer, je größer M_0/D_0 und je kleiner ϑ ist.

Für das bearbeitete System wird aus Gl. (4)

$$\vartheta_{kr} = 0,46$$

erhalten, was schon an der Grenze der Anwendbarkeit von (2) mit genügender Genauigkeit liegt. Durch geeignete Wahl von M_0/D_0 und $P_{w,0}$

kann man aber ohne weiters in Bereiche kommen, die eine Anwendung von Gl. (4) erlauben.

In der vorangegangenen Arbeit¹ (Seite 1322) wurde in einer Vinylacetat—Divinyladipat-Mischung mit 1,89 Gew% Divinyladipat entsprechend $M_0/D_0 = 120$ unter sonst gleichen Bedingungen ($1/P_{w,0} = 1,09 \cdot 10^{-3}$) nach 13 Stdn. Reaktionsdauer, entsprechend einem Polymerisationsumsatz von etwa 25%, Gelbildung erhalten.

Aus (4) folgt

$$\vartheta_{kr} = 1,94 \times 120 \times 0,00109 = 0,25.$$

Diese ausgezeichnete Übereinstimmung ist wahrscheinlich auf eine teilweise Kompensation der durch die Reihenentwicklung und der durch die Nichtberücksichtigung der Monomer- und Polymerübertragung und ihre Vernetzungswirkung sowie der Änderung des Konzentrationsverhältnisses Überträger zu Monomeren bei größeren Umsätzen eingeführten Fehler bedingt. Sie zeigt aber doch die Brauchbarkeit der Methode.

Literatur

- ¹ J. W. Breitenbach und G. Gleixner, Mh. Chem. **107**, 1315 (1976).
- ² J. W. Breitenbach und H. Dworak, Mh. Chem. **96**, 1878 (1965).
- ³ P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 3096 (1941).
- ⁴ W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys. **12**, 125 (1944).
- ⁵ B. Soper, R. N. Haward und E. F. T. White, J. Polymer Sci. A **1**, 10, 2545 (1972).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. G. Gleixner
 Institut für Physikalische Chemie
 Universität Wien
 Währinger Straße 42
 A-1090 Wien
 Österreich