

Inhomogene Acrylsäuremethylester-Polymerisate.

(Kurze Mitteilung.)

Von

J. W. Breitenbach und A. Fally.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 24. Okt. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 22. Nov. 1951.)

Inhomogene, wachstumsfähige Polymerisate haben wir bei der Untersuchung der Styrol-Divinylbenzol-Mischpolymerisation erhalten und auch den Mechanismus ihrer Bildung in großen Zügen geklärt^{1, 2}. In diesem Zusammenhang schienen uns Beobachtungen an der Polymerisation des Acrylsäuremethylesters interessant, die schon 1936 gemacht wurden, daß nämlich auch bei der Polymerisation des *reinen* Acrylsäuremethylesters manchmal typische inhomogene Polymerisate auftreten. 1936 wurde diese Erscheinung nicht weiter verfolgt, da sich überhaupt die thermische Polymerisation des Acrylsäuremethylesters als sehr schlecht reproduzierbar erwies³.

Nun konnten wir aber feststellen, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit eines polymerisationsanregenden (Peroxyd) und verzögernden (Chinon) Stoffes und bei weitgehendem Ausschluß von Sauerstoff, der ein sehr wirksamer Polymerisationsverzögerer ist, auch bei der Polymerisation des Acrylsäuremethylesters eine gute Reproduzierbarkeit erreicht werden kann.

Wir führen zum Beleg aus einer größeren Versuchsreihe einige Zahlen an, die bei Gegenwart von 0,002 Mol Benzoylperoxyd und 0,002 Molen Benzochinon auf 1 Mol Acrylsäuremethylester bei 50° erhalten wurden:

Polymerisationsdauer Std.	Polymerisations- umsatz %	Grundviskosität der Polymerisate Lit/Gramm
4	3,6	0,096
6	6,4	0,081
7	6,8	0,085
11	12,0	0,095
24	28,6	—

Dieser Umstand bewog uns, die Untersuchung der Bildung inhomogener Polymerisate bei Anregung mit Peroxyd aufzunehmen. Bei Gegenwart eines Verzögerers entstehen nur die normalen löslichen Produkte. Ohne

¹ J. W. Breitenbach und H. P. Frank, Mh. Chem. 78, 293 (1948).² J. W. Breitenbach, H. Preußler und H. Karlinger, M. Chem. 80, 150 (1949).³ J. W. Breitenbach und R. Raff, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 107 (1936).

Chinonzusatz verlief die Polymerisation bei 50° noch zu rasch, um auf einfache Weise einen isothermen Reaktionsverlauf zu erhalten. Wir haben daher solche Versuche bei 20° ausgeführt. Hier mußte besonders auf sorgfältige Befreiung der Proben von Sauerstoff vor der Polymerisation geachtet werden. Bei den verschiedenen angewandten Peroxydkonzentrationen wurden am Anfang der Reaktion lösliche Polymerisate gebildet, während die Endprodukte unlöslich und begrenzt quellbar waren. Bei 80 und $20 \cdot 10^{-4}$ Molen Peroxyd auf 1 Mol Acrylsäuremethylester waren sie homogen, klar durchsichtig. Bei $5 \cdot 10^{-4}$ befand sich am Ende der Reaktion auf dem homogenen Polymerisat ein kleines weißes, undurchsichtiges inhomogenes Pünktchen, bei $1 \cdot 10^{-4}$ waren neben homogenen Anteilen ein großer Anteil inhomogenes Polymerisat vorhanden und bei $0,1 \cdot 10^{-4}$ war der überwiegende Teil inhomogen.

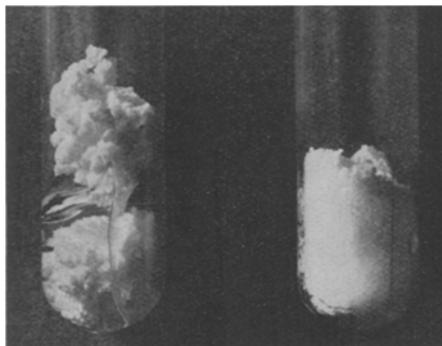


Abb. 1. Acrylsäuremethylester-Polymerisate.
Polymerisation bei 20° .
1. $1 \cdot 10^{-4}$ Mole Benzoylperoxyd auf 1 Mol
Monomeres,
2. $0,1 \cdot 10^{-4}$ Mole Benzoylperoxyd auf 1 Mol
Monomeres.

Im Rahmen der beim Styrol-Divinylbenzol-System entwickelten Vorstellungen muß man wohl drei Erklärungsmöglichkeiten in Betracht ziehen: 1. Der Acrylsäuremethylester enthält als *Verunreinigung* eine *vernetzend* wirkende Verbindung. 2. Das $C=C-C=O$ -System des Esters hat in einem geringen Ausmaß *selbst* die Fähigkeit als Vernetzer zu wirken. 3. Es werden hochmolekulare Polymerisate gebildet, daß durch die *Verschlingung der Ketten* ein genügend stabiles Gelgerüst erzeugt wird und *auch eine Fixierung wachsender Ketten* an das Gelgerüst durch bloße Verschlingung möglich ist.

Die unter 1 angeführte Erklärung scheint nach dem gegenwärtigen Stand unserer Versuche wenig wahrscheinlich zu sein. Es ist klar, daß die 3. Möglichkeit von besonderem Interesse ist; denn sie würde einerseits bedeuten, daß auch in anderen Fällen die Anlagerung wachsender Ketten, also die Wachstumsfähigkeit inhomogener Polymerisate, nicht durch die Zahl der am inhomogenen Polymerisat befindlichen Vinylgruppen begrenzt ist, und andererseits, daß die Bildung der inhomogenen Polymerisate nicht nur die Eigentümlichkeit ganz spezieller Systeme ist, sondern das viel allgemeinere Verhalten im Grenzfall der Bildung extrem hochmolekularer Polymerisate.