

# Darstellung von Blockcopolymeren mittels polyfunktioneller Kettenüberträger

Von

J. W. Breitenbach, O. F. Olaj und A. Schindler\*

Aus dem Anorganisch- und Physikalisch-Chemischen Institut  
der Universität Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 13. Januar 1960)

Die Darstellung von Blockcopolymeren, die aus einer Polymethylmethacrylat- und einer Polystyrolkette bestehen, wird beschrieben. Diese Blockcopolymeren werden durch Zusatz von Polymethylmethacrylaten mit übertragungsaktiven Endgruppen ( $-\text{CBr}_3$ ) zu polymerisierendem Styrol erhalten. Die Kinetik des Prozesses wird untersucht und insbesonders die Übertragungskonstanten der endgruppenhaltigen Polymeren sowie einiger im Zusammenhang damit interessanterer Substanzen niedrigen Molekulargewichts bestimmt. Durch quantitative Fraktionierung an einer Säule können die Blockcopolymeren abgetrennt und charakterisiert werden.

## Einleitung

Wir beschäftigen uns seit längerer Zeit mit der Darstellung von Blockcopolymeren durch Anwendung polyfunktioneller Überträger bei der Polymerisation. Es werden hier, ebenso wie bei der Verwendung polyfunktioneller Starter, am Ende einer Polymerkette Gruppen erzeugt, welche ihre charakteristische Reaktion nach Isolierung der Primärpolymeren ein zweites Mal im Rahmen einer Sekundärpolymerisation vollführen können. Als ersten polyfunktionellen Kettenüberträger haben wir Tetrabromkohlenstoff verwendet, über dessen Verhalten bei der Polymerisation von Vinylverbindungen schon früher Untersuchungen durch-

\* Derzeitige Anschrift: Koppers Company Inc., Koppers Research Center, Verona (Pa.) USA.

geführt worden waren<sup>1, 2</sup>. Inzwischen haben *Bamford* und *White*<sup>3</sup> über ähnliche Versuche am System Methylmethacrylat (MM)—Acrylnitril (AN) berichtet, wobei Triäthylamin als Kettenüberträger verwendet wurde. In diesem System beträgt die Übertragungskonstante des Amins für das in der Primärpolymerisation reagierende Methylmethacrylat etwa  $8 \cdot 10^{-4}$ , für die Polymerisation von Acrylnitril 0,19, während diejenige der  $(C_2H_5)_2NCHCH_3$ -Endgruppen in einem Methylmethacrylatpolymeren für die Polymerisation von Acrylnitril den Wert von 0,09 annimmt. Das bedeutet, daß bei der Primärpolymerisation praktisch eine Lösung des Monomeren im Überträger vorliegen muß, wenn man eine Herabsetzung des Polymerisationsgrades auf etwa 100 erreichen will und nahezu alle Polymermoleküle Endgruppen aufweisen sollen. Es ist jedoch für die Primärpolymerisation am günstigsten, wenn die Übertragungskonstante ca. 0,1—0,5 beträgt, da dann einerseits auch bei größeren Umsätzen noch keine nennenswerte Menge der entstandenen Endgruppen schon bei der Primärpolymerisation verbraucht wird, andererseits sich der gewünschte Effekt hinsichtlich der Herabsetzung des Polymerisationsgrades und der Endgruppen noch mit relativ geringen Überträgerkonzentrationen einstellt. Für die Sekundärpolymerisation hingegen scheint es uns von Vorteil zu sein, wenn die Übertragungskonstante der Endgruppen etwa zwischen 1 und 3 liegt, da hier einerseits wegen der manchmal beschränkten Löslichkeit des Primärpolymers im Sekundärmonomeren eine größere Übertragungswirkung wünschenswert ist, um trotzdem noch eine befriedigende Ausbeute an Blockcopolymeren zu erzielen, andererseits zu große Übertragungskonstanten dahin führen, daß das Primärpolymere ungleich rascher verbraucht wird als das Monomere, so daß nur geringe Umsätze möglich wären.

Diese Bedingungen waren bei dem für uns interessanten System Methylmethacrylat (MM)—Styrol (St), wie im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden soll, ausgezeichnet erfüllt.

Das Wesen einer Übertragungsreaktion liegt in dem Übergang der Radikalnatur von einer wachsenden Polymermolekel an ein Bruchstück des Überträgers. Es bildet sich neben einer stabilen Polymermolekel ein Überträgerradikal, das in der Lage ist, Monomeres zu addieren, bis dieses Wachstum durch bimolekularen Abbruch zweier aktiver Ketten beendet wird oder aber, im Falle genügend hoher Überträgerkonzentrationen, die wachsende Kette erneut eine Übertragungsreaktion eingeht. Eine auf die letztere Weise stabilisierte Kette hat pro Polymermolekül ein Überträgermolekül eingebaut (im vorliegenden Fall, bei Verwendung von  $CBr_4$  als Überträger, besitzt es an einem Ende der Kette ein Bromatom, am

<sup>1</sup> J. W. Breitenbach und H. Karlinger, Mh. Chem. **82**, 245 (1951).

<sup>2</sup> J. W. Breitenbach und A. Schindler, Mh. Chem. **86**, 437 (1955).

<sup>3</sup> C. H. Bamford und E. F. T. White, Trans. Faraday Soc. **54**, 268 (1958).

anderen eine  $\text{CBr}_3$ -Gruppe). Isoliert man nun ein solches Polymeres und setzt es bei der Polymerisation eines zweiten Monomeren als Überträger zu, so erfolgt dank der im Primärpolymeren enthaltenen Endgruppen derselbe Vorgang wie bei der Primärpolymerisation, nur mit dem Unterschied, daß jetzt der eingegebene Überträger selbst hochpolymer ist und daher zur Entstehung von Blockcopolymeren Anlaß gibt. Als Kriterium für einen einfachen Übertragungsmechanismus kann man die gegenüber der überträgerfreien Polymerisation unveränderte Reaktionsgeschwindigkeit heranziehen. Diese beweist, daß die stationäre Radikalkonzentration durch den Überträgerzusatz keinerlei Veränderung erfahren hat, eine Bedingung, die in den vorliegenden Experimenten hinreichend erfüllt war.

### Versuchsmethodik und Auswertung

Die Polymerisationen wurden auf die übliche Weise nach vollständiger Entfernung von Luftsauerstoff im Hochvakuum durchgeführt. Die Monomeren wurden kurz vor Verwendung im Stickstoffstrom unter reduziertem Druck destilliert, der als Überträger fungierende Tetrabromkohlenstoff war durch zweimalige Sublimation im Vakuum gereinigt worden. Die verwendeten Primärpolymeren wurden durch mehrmaliges Umlöpfällen von allem niedrigmolekularen Überträger befreit, da dieser bei der Sekundärpolymmerisation nur den Polymerisationsgrad herabsetzen würde, ohne zur Bildung von Blockcopolymeren zu führen. Die Umsätze wurden durch Fällung gravimetrisch ermittelt und die Polymerisate durch Viskositätsmessung charakterisiert. Die Zusammensetzung der auf Blockcopolymere zu untersuchenden Fraktionen wurde mikroanalytisch durch C- und H-Bestimmung erhalten.

Zur Berechnung der mittleren Polymerisationsgrade wurde für Polymethylmethacrylat die von *Baxendale*<sup>4</sup> angegebene, auf osmotischen Messungen beruhende Beziehung

$$\log \bar{P}_n = 0,60 + 1,32 \log [\eta]$$

herangezogen, für Polystyrol gilt die aus Lichtstreuungsmessungen<sup>5</sup> ermittelte Relation

$$\log \bar{P}_w = 0,725 + 1,376 \log [\eta].$$

Die Werte von  $[\eta]$  sind immer in  $\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}$  angegeben.

Die Berechnung des Zahlenmittels erfolgte hieraus unter Annahme eines Kombinationsabbruchs der wachsenden Ketten und Übertragung mit dem Monomeren nach der Formel

$$\frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} = 2 - \frac{1}{2} \left[ 1 + \frac{\left( C_{\ddot{u}} \cdot \frac{c_{\ddot{u}}}{c_m} + C_m \right) \cdot c_m \cdot 3,6 \cdot 10^5 \cdot k_2^2}{v \cdot k_3} \right]^{-2} \quad (1)$$

$C_{\ddot{u}}$  und  $C_m$  sind die Übertragungskonstanten (Quotienten aus den Geschwindigkeitskonstanten für Übertragungs- und Wachstumsreaktion,  $k_4/k_2$ ) für Überträger und Monomeres,  $c_{\ddot{u}}$  und  $c_m$  die jeweiligen Konzentrationen in

<sup>4</sup> J. H. Baxendale, S. Bywater und M. G. Evans, J. Polym. Sci. **1**, 237 (1946).

<sup>5</sup> J. W. Breitenbach und H. Gabler, unveröffentlicht.

Mol · Liter<sup>-1</sup>,  $k_2$ ,  $k_3$  und  $k_4$  die Geschwindigkeitskonstanten für Wachstums-, Abbruchs- und Übertragungsreaktion, in den Einheiten Liter · Mol<sup>-1</sup> · sec<sup>-1</sup>,  $v$  die Polymerisationsgeschwindigkeit in Prozenten pro Stunde.

Der Zahlenwert der Übertragungskonstanten bleibt aber auch bei Annahme eines Disproportionierungsabbruches unter den gewählten Versuchsbedingungen praktisch unverändert.

Zur Berechnung der Viskositätszahl (*Staudinger-Index*) des bei der Sekundärpolymerisation gebildeten Polymeren  $[\eta_\beta]$  aus der des Polymergemisches  $[\bar{\eta}]$  und des Primärpolymeren  $[\eta_\alpha]$  wurde die Beziehung

$$[\eta_\beta] = ([\bar{\eta}] - w_\alpha \cdot [\eta_\alpha]) \cdot \frac{1}{w_\beta} \quad (2)$$

verwendet, wobei  $w_\alpha$  und  $w_\beta$  die Gewichtsbruchteile des Primär- bzw. Sekundärpolymeren sind.

### Kinetische Grundlagen

Zu einer quantitativen Beherrschung der Bildung von Blockcopolymeren durch Kettenübertragung ist die Kenntnis der Übertragungskonstanten der Polymeren mit einer CBr<sub>3</sub>- und einer —CH<sub>2</sub>—CHRBr-Endgruppe notwendig. Diese Größe wurde daher an geeigneten

Tabelle 1. Herstellungsbedingungen und Viskositätszahlen der verwendeten Primärpolymeren\*  
(MM = Polymethylmethacrylate, St = Polystyrole)

| Bezeichnung | $c_{BPO} \cdot 10^3$ ** | Überträger                         | $c_{\text{Ü}} \cdot 10^3$ ** | Polymerisationsgeschwindigkeit † | $[\eta_\alpha]$ | $\bar{P}_n$ | % Endgruppen†† |
|-------------|-------------------------|------------------------------------|------------------------------|----------------------------------|-----------------|-------------|----------------|
| MM 2        | 1,11                    | CBr <sub>4</sub>                   | 4,47                         | 7,1                              | 39,2            | 507         | 80,9           |
| MM 3        | 1,11                    | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SH | 1,77                         | 6,9                              | 37,5            | 480         | 82,0           |
| MM 4        | 1,11                    | CBr <sub>4</sub>                   | 8,72                         | 6,8                              | 26,2            | 296         | 88,6           |
| MM 6        | 1,11                    | CBr <sub>4</sub>                   | 4,48                         | 7,1                              | 36,6            | 465         | 82,6           |
| MM 7        | 1,11                    | CBr <sub>4</sub>                   | 19,35                        | 5,8                              | 17,9            | 179         | 93,3           |
| MM 5        | 1,11                    | —                                  | 0,00                         | 7,9                              | 138,3           | 2660        | —              |
| St 8        | 0,279                   | CBr <sub>4</sub>                   | 1,06                         | 0,70                             | 46,9            | 533         | 84,3           |
| St 10       | 0,275                   | CBr <sub>4</sub>                   | 2,29                         | 0,70                             | 26,5            | 242         | 92,9           |
| St 7        | 0,279                   | —                                  | 0,00                         | 0,87                             | 159,4           | 3390        | —              |

\* Polymerisationstemperatur 60°, Starter Benzoylperoxyd (BPO).

\*\* Mol pro Mol Monomeres.

† In Prozenten pro Stunde.

†† Berechnet nach % Endgruppen = 100  $\left(1 - \frac{P_n}{P_0}\right)$ , wobei  $P_0$  der Polymerisationsgrad ist, der sich in Abwesenheit des Überträgers ergibt.

Primärpolymeren bestimmt. Die Herstellungsbedingungen und Viskositätszahlen der verwendeten Primärpolymeren sind in Tab. 1 angeführt.

In Tab. 2 ist ein Vergleich der Wirkung von Primärpolymeren mit Tetrabromkohlenstoff- und mit Dodecylmercaptan-Endgruppen durch-

geführt. Bei den Versuchen mit Dodecylmercaptan-Polymeren (MP 7, 11, 13) stimmen  $[\eta_\beta]$  und  $[\eta_\beta]_0$  (die Viskositätszahl des Sekundärpolymeren, wie es unter den vorliegenden Bedingungen in Abwesenheit eines Primärpolymeren entstanden wäre) befriedigend überein, während bei MP 5, 8 und 9 (hier wurden die Primärpolymeren mit  $\text{CBr}_4$  als Überträger hergestellt) ein deutlicher Abfall von  $[\eta_\beta]$  gegenüber  $[\eta_\beta]_0$  vorliegt. Der Vergleich der Wirkung der beiden Polymertypen läßt außerdem erkennen, daß eine eventuelle Übertragungswirkung der Polymerkette neben der der Tetrabromkohlenstoffendgruppen vernachlässigt werden kann.

Tabelle 2. Vergleich des Einflusses von Dodecylmercaptan- und Tetrabromkohlenstoff-Primärpolymeren auf die Sekundärpolymerisation des Styrols\*

| Bezeichnung | Primär-polymeres | $[\eta_\alpha]$ | $[\bar{\eta}]$ | $[\eta_\beta]_0$ | $[\eta_\beta]$ | $w_\alpha$ |
|-------------|------------------|-----------------|----------------|------------------|----------------|------------|
| MP 7        | MM 3             | 37,5            | 127            | 217              | 222            | 0,515      |
| MP 11       | MM 3             | 37,5            | 113            | 217              | 204            | 0,527      |
| MP 13       | MM 3             | 37,5            | 143            | 217              | 237            | 0,463      |
| MP 5        | MM 2             | 39,2            | 94,1           | 217              | 147            | 0,492      |
| MP 8        | MM 4             | 26,2            | 53,6           | 217              | 100            | 0,628      |
| MP 9        | MM 2             | 39,2            | 77,7           | 217              | 136            | 0,602      |

\* Polymerisationstemperatur 90°; die Sekundärpolymerisation wurde rein thermisch ohne Starter durchgeführt.

Die Übertragungskonstante der Endgruppen wurde sowohl an entsprechenden Styrol- als auch Methylmethacrylat-Primärpolymeren bestimmt. Die Primärpolymeren wurden in Styrol gelöst und ihre Übertragungskonstanten aus der Abhängigkeit des Polymerisationsgrades der bei dieser Polymerisation neu gebildeten Polymeren von der Konzentration der Endgruppen berechnet (Tab. 3, 4). Der *Staudinger*-Index des zu polymerisierten Polystyrols ist aus dem  $[\bar{\eta}]$  des resultierenden Polymergemisches und dem *Staudinger*-Index des Primärpolymeren nach Gleichung (2) unter Vernachlässigung des Einflusses des gebildeten Blockcopolymeren zugänglich.

Trägt man den Kehrwert des Polymerisationsgrades gegen die Endgruppenkonzentration auf, so ergibt sich auf Grund der Beziehung

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + C_{\bar{\eta}} \cdot \frac{c_{\bar{\eta}}}{c_m} \quad (3)$$

die Übertragungskonstante aus der Steigung der Geraden.

Die Berechnung von  $\bar{P}_\beta$  unter Vernachlässigung der Blockbildung ist mit um so besserer Genauigkeit möglich, je größer  $\bar{P}_\beta$  gegen  $\bar{P}_\alpha$  ist. Diese

Tabelle 3. Sekundärpolymerisation von Styrol mit Polymethylmethacrylaten\*

| Versuchsbezeichnung | Mole Endgruppen pro Mol Styrol · 10 <sup>4</sup> ** | Primärpolymeres | Polym.-Dauer (Stdn.) | Zuwachs† | $w_\alpha$ | [ $\bar{\eta}$ ] | [ $\eta_s$ ] | Sekundärpolymeres | $\bar{P}_w$       | $1/\bar{P}_n \cdot 10^3$ |
|---------------------|---|-----------------|----------------------|----------|------------|------------------|--------------|-------------------|-------------------|--------------------------|
| MP 15               | 6,02  | MM 7            | 10,0                 | 9,60     | 0,537      | 39,9             | 65,4         | 1670              | 1,16 <sub>6</sub> |                          |
| MP 16               | 3,02  | MM 7            | 5,0                  | 5,20     | 0,517      | 49,5             | 83,5         | 2340              | 0,80 <sub>9</sub> |                          |
| MP 17               | 1,51  | MM 7            | 2,5                  | 2,70     | 0,507      | 58,3             | 100,0        | 2990              | 0,60 <sub>8</sub> |                          |
| MP 18               | 0,77  | MM 7            | 1,25                 | 1,48     | 0,481      | 67,9             | 114,0        | 3600              | 0,48 <sub>7</sub> |                          |
| MP 19               | 0,51  | MM 6            | 2,5                  | 2,81     | 0,494      | 82,3             | 127,0        | 4150              | 0,41 <sub>4</sub> |                          |
| MP 20               | 0,51  | MM 6            | 2,5                  | 2,88     | 0,492      | 82,7             | 127,0        | 4150              | 0,41 <sub>4</sub> |                          |
| MP 21               | 0,13  | MM 6            | 1,25                 | 1,59     | 0,306      | 102,8            | 132,0        | 4440              | 0,37 <sub>5</sub> |                          |
| MP 31               | 2,05  | MM 6            | 10,0                 | 9,96     | 0,528      | 69,7             | 107,0        | 3290              | 0,56 <sub>3</sub> |                          |
| MP 32               | 1,03  | MM 6            | 5,0                  | 5,27     | 0,514      | 74,5             | 115,0        | 3660              | 0,49 <sub>5</sub> |                          |
| St 3                | 0,00  | —               | 5,0                  | 5,52     | —          | 137,0            | 137,0        | 4600              | 0,35 <sub>7</sub> |                          |

\* Polymerisationstemperatur 60°, Starter Azo-bis-isobutyronitril (AIBN), Starterkonzentration  $1,50 \cdot 10^{-4}$  Mol pro Mol Monomeres.

\*\* Aus der zugesetzten Primärpolymermenge und deren in Tab. 1 angegebenen Endgruppengehalt berechnet.

† In Prozenten des eingesetzten Sekundärmonomeren.

Tabelle 4  
Sekundärpolymerisation von Styrol mit Polystyrolen\*

| Versuchsbezeichnung | Primärpolymeres | Mole Endgruppen pro Mol Styrol · 10 <sup>4</sup> ** | Polym.-Dauer (Stdn.) | Zuwachs† | $w_\alpha$ | [ $\bar{\eta}$ ] | [ $\eta_s$ ] | Sekundärpolymeres | $\bar{P}_w$       | $1/\bar{P}_n \cdot 10^3$ |
|---------------------|-----------------|---|----------------------|----------|------------|------------------|--------------|-------------------|-------------------|--------------------------|
| SMP 4               | St 8            | 0,22  | 1,25                 | 1,44     | 0,493      | 93,7             | 139          | 4700              | 0,35 <sub>6</sub> |                          |
| SMP 5               | St 8            | 0,44  | 2,50                 | 2,87     | 0,495      | 85,2             | 123          | 4000              | 0,42 <sub>6</sub> |                          |
| SMP 6               | St 8            | 0,89  | 5,0                  | 5,25     | 0,517      | 80,0             | 116          | 3660              | 0,47 <sub>8</sub> |                          |
| SMP 7               | St 8            | 1,78  | 10,0                 | 9,88     | 0,532      | 73,5             | 104          | 3160              | 0,57 <sub>5</sub> |                          |
| St 11               | —               | 0,00  | 5,0                  | 5,60     | —          | 140              | 140          | 4760              | 0,33 <sub>7</sub> |                          |
| SMP 12              | St 10           | 0,53  | 1,25                 | 1,79     | 0,437      | 79,9             | 121          | 3920              | 0,43 <sub>4</sub> |                          |
| SMP 13              | St 10           | 1,07  | 2,50                 | 3,23     | 0,462      | 70,4             | 108          | 3340              | 0,52 <sub>6</sub> |                          |
| SMP 14              | St 10           | 2,17  | 5,0                  | 6,46     | 0,467      | 61,5             | 92,1         | 2680              | 0,68 <sub>2</sub> |                          |
| SMP 15              | St 10           | 4,30  | 10,0                 | 10,60    | 0,514      | 47,4             | 69,4         | 1810              | 1,05 <sub>1</sub> |                          |
| St 12               | —               | 0,00  | 5,0                  | 6,44     | —          | 135              | 135          | 4540              | 0,35 <sub>9</sub> |                          |

\* Polymerisationstemperatur 60°, SMP 4 — SMP 7 und St 11 Starterkonzentration (AIBN)  $1,49 \cdot 10^{-4}$  Mol/Mol Styrol, SMP 12 — SMP 15 und St 12 1,99 ·  $10^{-4}$  Mol/Mol Styrol.

\*\* Aus der zugesetzten Primärpolymermenge und deren in Tab. 1 angegebenem Endgruppengehalt berechnet.

† In Prozenten des eingesetzten Sekundärmonomeren.

Voraussetzung ist um so eher erfüllt, je kleiner die Konzentration der Primärpolymeren bei der Polymerisation ist. So gibt die Grenzneigung der Kurve für  $c \rightarrow 0$  den besten Wert für die Übertragungskonstante, da es bei größeren Polymerkonzentrationen zu Abweichungen von der Linearität im  $1/P$ -Endgruppenkonzentration-Diagramm kommen kann. Außerdem verringert sich bei kleinen Primärpolymerkonzentrationen die

Blockausbeute, da diese ebenfalls mit der Herabsetzung des Polymerisationsgrades wächst. Der Fehler, der durch die Vernachlässigung der Kettenverlängerung durch Aufblockung entsteht, ist also um so geringer, je kleiner das Verhältnis von Kettenverlängerung zu ursprünglicher Kette und je geringer der Anteil der verlängerten Ketten, das heißt die Blockausbeute ist.

Dementsprechend erfolgt bei MM 6 und MM 7 in beiden Fällen bei höheren Endgruppenkonzentrationen ein Abbiegen nach zu niedrigen  $1/P$ -Werten, während bei mit  $\text{CBr}_4$  hergestellten Polystyrolen dieser Effekt nur beim längerkettigen St 8 bemerkbar ist. Es ergeben sich folgende Werte für die Übertragungskonstanten bei  $60^\circ$ :

|             | $\bar{P}_n$ | $c_{\ddot{u}}$ |
|-------------|-------------|----------------|
| MM 7 .....  | 179         | 1,75           |
| MM 6 .....  | 465         | 1,64           |
| St 8 .....  | 528         | 1,58           |
| St 10 ..... | 242         | 1,54           |

Diese Werte sind einander praktisch gleich und zeigen im untersuchten Bereich kaum eine die Versuchsfehler übersteigende Abhängigkeit von der Kettenlänge des Primärpolymeren. Das weist auf die Begründung hin, obige Vereinfachung zu treffen, da bei Nichtzulässigkeit große Unterschiede für verschiedene Kettenlängen auftreten müßten.

#### Übertragungskonstanten von Modellsubstanzen

Die Werte für die Übertragungskonstanten der Primärpolymeren sind denen von Tetrabromkohlenstoff sehr ähnlich. Um festzustellen, wie sich die  $\text{CBr}_3$ -Gruppe in dieser Hinsicht in niedermolekularen Substanzen verhält, wurden einige Modellsubstanzen dargestellt, deren Übertragungskonstanten bestimmt und mit derjenigen des Tetrabromkohlenstoffs verglichen. Die Abbildungen 1—4 bringen die Versuchsergebnisse in Form der Diagramme  $1/P$  gegen Überträgerkonzentration. Die Werte für die Übertragungskonstanten sind in Tab. 5 angegeben.

Tabelle 5  
Übertragungskonstanten von Modellsubstanzen für Styrol

| Substanz   | ${}^{\circ}\text{C}$ | Abb. | $c_{\ddot{u}}$ |
|--|----------------------|------|----------------|
| I: $\text{CBr}_4$ .....                                    | 60                   | 2    | 1,78           |
| II: $\text{CBr}_4$ .....                                   | 90                   | 1    | 2,51           |
| III: $\text{CBr}_3\text{CH}_2\text{CHBrC}_6\text{H}_5$ ... | 90                   | 1    | 3,65           |
| IV: $\text{C}_2\text{H}_5\text{CBr}_3$ .....               | 90                   | 2    | 2,41           |
| V: $\text{CBr}_3\text{COOH}$ .....                         | 90                   | 3    | 2,40           |
| VI: $\text{CBr}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ .....            | 90                   | 1    | 10,5           |
| VII: $\text{CHBr}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ .....          | 90                   | 2    | 0,27           |
| VIII: $\text{CCl}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ .....          | 90                   | 4    | 0,009          |

Hieraus geht hervor, daß bei der Mehrzahl der  $\text{CBr}_3$ -Gruppen enthaltenden Substanzen die  $C_{ii}$ -Werte mit dem von  $\text{CBr}_4$  vergleichbar sind. Etwas höher liegt nur der Wert für 1,1,1,3-Tetrabrom-3-phenylpropan. Das ist besonders interessant, weil ja auch die Primärpolymeren ein Bromatom besitzen, das dem am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des Propylsub-

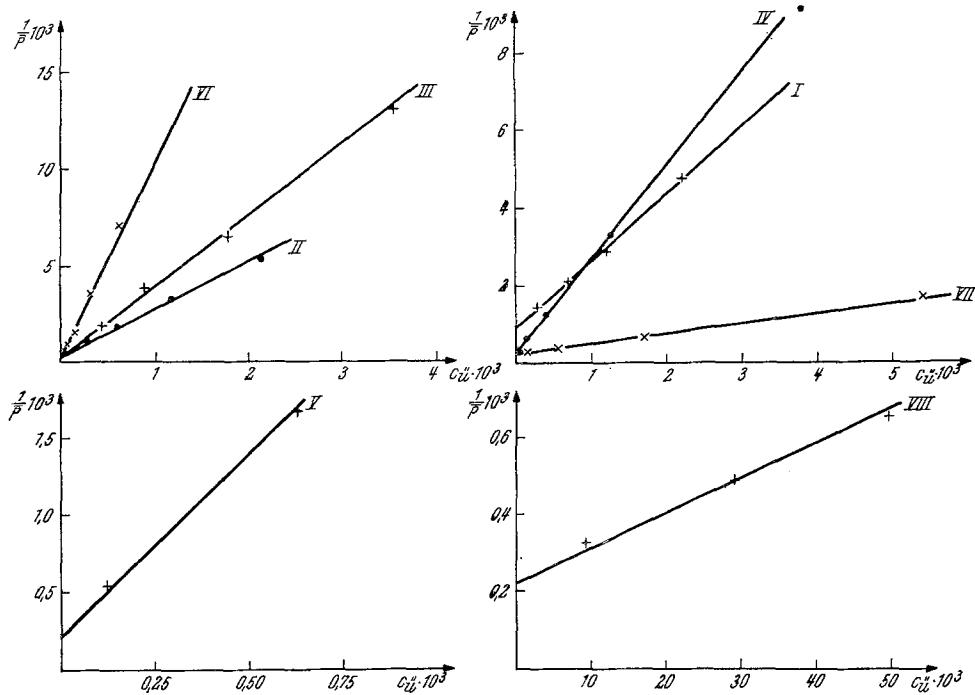


Abb. 1—4. Kettenübertragung durch Modellsubstanzen

|  |   |
|--|---|
| I: $\text{CBr}_4$ , 60°                                      | V: $\text{CBr}_3\text{COOH}$ , 90°                |
| II: $\text{CBr}_4$ , 90°                                     | VI: $\text{CBr}_3\text{COOC}_6\text{H}_5$ , 90°   |
| III: $\text{CBr}_3\text{CH}_2\text{CHBrC}_6\text{H}_5$ , 90° | VII: $\text{CHBr}_2\text{COOC}_6\text{H}_5$ , 90° |
| IV: $\text{C}_2\text{H}_5\text{CBr}_3$ , 90°                 | VIII: $\text{CCl}_3\text{COOC}_6\text{H}_5$ , 90° |

$c_{ii}$  ist die Überträgerkonzentration in Molen pro Mol Monomeres

stituenten befindlichen entspricht, und möglicherweise auch dieses für die Aufblockung in Frage kommt. Noch viel wirksamer ist Tribromessigsäureäthylester, was offenbar dem Einfluß der benachbarten Carbäthoxygruppe zuzuschreiben ist. Bei der  $\text{CCl}_3$ -Gruppe tritt dieser Effekt allerdings nicht auf; die Übertragungskonstanten von Trichloressigsäureäthylester und Tetrachlorkohlenstoff sind etwa gleich.

Da die Übertragungskonstanten der Endgruppenpolymeren bei 60°, die der meisten Modellsubstanzen bei 90° bestimmt worden waren, sind die erhaltenen Werte nicht unmittelbar vergleichbar. Wie die Messungen an  $\text{CBr}_4$  bei 60° und 90° zeigen, ist der bei 90° erhaltene Wert um den Faktor 1,4 größer. Setzt man voraus, daß der Übertragungsschritt in

allen Fällen etwa derselben Aktivierungsenergie bedarf, daß also die Übertragungskonstanten ungefähr gleiche Temperaturabhängigkeit zeigen, so ergibt sich für die  $\text{CBr}_3$ -Gruppe in niedermolekularen Substanzen ein  $C_{\ddot{u}}$  von 1,7. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den aus Versuchen mit  $\text{CBr}_3$ -endgruppenhaltigen Polymeren erhaltenen Werten.

### Blockbildung bei der Primärpolymerisation

Die Kenntnis der Werte der Übertragungskonstanten erlaubt auch eine Aussage darüber, bis zu welchen Umsätzen man bei der Primärpolymerisation gehen darf, ohne daß die Verluste an Endgruppen durch Blockbildung mit dem Monomeren bei der Primärpolymerisation ein gewisses Maß übersteigen.

Die Differentialgleichungen für die zeitliche Änderung der Konzentrationen von Überträger ( $\dot{U}$ ), Endgruppen ( $E$ ) und Blockcopolymerem ( $B$ ) lauten:

$$-\frac{d \dot{U}}{dt} = k_4 \cdot P^* \cdot \dot{U}; \quad \frac{d E}{dt} = k_4 \cdot P^* \cdot \dot{U} - k_4' \cdot P^*; \quad \frac{d B}{dt} = k_4' \cdot P^* \cdot E.$$

$P^*$  = Konzentration an wachsenden Ketten.

Die Integration der Differentialgleichungen ergibt für den Fall  $k_4 \neq k_4'$ :

$$\begin{aligned} \dot{U} &= \dot{U}_0 \cdot Q^C; \quad E = \frac{C}{C'-C} \cdot \dot{U}_0 (Q^C - Q^{C'}); \\ B &= \frac{\dot{U}_0}{C'-C} [C(Q^{C'} - 1) - C'(Q^C - 1)]. \end{aligned}$$

Ist  $k_4 = k_4'$ , so folgt:

$$\dot{U} = \dot{U}_0 \cdot Q^C; \quad E = \dot{U}_0 \cdot Q^C \ln Q^{-C}; \quad B = U_0 [1 - Q^C + CQ^C \ln Q].$$

$\dot{U}_0$  ist die Überträgerkonzentration zur Zeit  $t = 0$ ,  $C$  und  $C'$  sind die Übertragungskonstanten von Überträger und Endgruppen,  $Q$  das Verhältnis von herrschender Monomerkonzentration zur Ausgangskonzentration,  $1 - Q$  ist also der Umsatz an Monomerem.

So liegen beispielsweise im Fall  $C = C' = 1$  bei einem Umsatz von 19% noch etwa 90% der insgesamt entstandenen Endgruppen unverbraucht vor, während bei  $C = C' = 2$  dasselbe schon bei ca. 10% Umsatz zutrifft. Würde  $C = 1$  und  $C' = 0,25$  betragen, so liegen die Verhältnisse wegen der Kleinheit der Übertragungskonstanten bei der Sekundärpolymerisation extrem, hier erfolgt die Blockbildung im Primärmonomeren erst bei einem Umsatz von 53% in einem Ausmaß von einem Zehntel des verbrauchten Primärüberträgers.

Bei der Herstellung  $\text{CBr}_3$ -endgruppenhaltiger Polymethylmethacrylate liegen dank der niedrigen Übertragungskonstanten ( $C = C' \approx 0,4$ )

die Verhältnisse so günstig, daß selbst bei einem Umsatz von 30% erst ca. 7% der Endgruppen weiterreagiert haben. Dies ist mithin ein Grund, der, wie eingangs erwähnt, die Wahl unseres Systems ( $\text{CBr}_4$ , Methylmethacrylat, Styrol) als günstig rechtfertigt.

### Blockausbeute

Durch die Kenntnis der Übertragungskonstanten der Primärpolymeren ist die Berechnung der während der Sekundärpolymerisation gebildeten Menge an Blockcopolymerem möglich. Für den Bruchteil des als Homopolymeres vorliegenden Gesamtsekundärpolymeren ( $G_\beta$ ) gilt

$$g_\beta = G_\beta \cdot \frac{P_\beta}{(P_\beta)_0}. \quad (4)$$

Der Polymerisationsgrad  $P_\beta$  ist nach Gleichung (3) durch die Übertragungskonstante zugänglich.

Die Menge des entstandenen Blockcopolymeren beträgt daher

$$g_{\alpha+\beta} = G_\beta \left(1 - \frac{P_\beta}{(P_\beta)_0}\right) \left(1 + \frac{P_\alpha \cdot M_\alpha}{P_\beta \cdot M_\beta}\right), \quad (5)$$

während sich für die Menge des unverbrauchten Primärpolymeren ergibt

$$g_\alpha = G_\alpha - G_\beta \frac{P_\alpha \cdot M_\alpha}{P_\beta \cdot M_\beta} \left(1 - \frac{P_\beta}{(P_\beta)_0}\right), \quad (6)$$

wobei  $G_\alpha$  die Gesamtmenge des eingesetzten Primärpolymeren vom Polymerisationsgrad  $P_\alpha$ ,  $M_\alpha$  und  $M_\beta$  die Molgewichte von Primär- bzw. Sekundärmonomerem sind.

Der Gewichtsanteil an entstandenen Blockcopolymeren ist jedenfalls um so größer, je kleiner  $P_\beta$  im Vergleich zu  $(P_\beta)_0$  ist, das heißt, je größer die Konzentration an Primärpolymerem bzw. je größer seine Übertragungswirkung ist.

### Kettenlängenverteilung im Blockcopolymeren

Schließlich ist es möglich, die Verteilungsfunktion der Kettenlängen im Blockcopolymeren anzugeben. Da sowohl bei der Primär- als auch bei der Sekundärpolymerisation die Stabilisierung der Polymerketten vorwiegend durch Übertragung erfolgt, handelt es sich in beiden Fällen um wahrscheinlichste Verteilungen. Für jede Kette von der Länge  $r$  in der Verteilungsfunktion des Blockcopolymeren gibt es prinzipiell  $r-1$  Entstehungsmöglichkeiten aus den Anteilen des Primär- und des Sekundärpolymeren (ein ähnliches Problem, wie es bei der Berechnung der Verteilung bei Additionsabbruch auftritt, nur daß hier die beiden miteinander kombinierenden Verteilungen verschieden sind).

Es ergibt sich für die Häufigkeitsverteilung (diese Gleichung wurde in ähnlicher Form bereits von *Bamford* und *White* abgeleitet)

$$x_r = \frac{1}{a-b} \left( e^{-\frac{r}{a}} - e^{-\frac{r}{b}} \right), \quad (7)$$

für die Gewichtsverteilung (wenn das Molgewicht von Primär- und Sekundärmonomerem etwa gleich ist, wie bei Methylmethacrylat und Styrol):

$$w_r = \frac{r}{a^2 - b^2} \left( e^{-\frac{r}{a}} - e^{-\frac{r}{b}} \right). \quad (8)$$

Hier sind  $\bar{r}$ ,  $a$  und  $b$  die mittleren Polymerisationsgrade von Blockco-, Primär- und Sekundärpolymeren. Weiters gelten für das Blockcopolymer die folgenden Beziehungen:

$$\bar{P}_n = \bar{r} = a + b, \quad \bar{P}_w = 2 \cdot \frac{a^2 + ab + b^2}{a + b}, \quad \frac{\bar{P}_w}{\bar{P}_n} = 2 - \frac{2ab}{(a+b)^2}$$

### Nachweis der Blockcopolymerbildung

Die Bildung von Blockcopolymeren aus Styrol und Methylmethacrylat wurde entsprechend den dargelegten Gesichtspunkten durch Zusatz von endgruppenhaltigen Polymethylmethacrylaten zu polymerisierendem Styrol erreicht. Um die Bildung von Blockcopolymeren auch präparativ einwandfrei nachzuweisen, muß das Gemisch aus Homoprämär-, Homosekundär- und Blockcopolymerem in seine Komponenten zerlegt werden.

Zunächst wurde versucht, die Auftrennung durch Extraktion mit Aceton, in dem Polystyrol schwer löslich ist, zu erreichen. Diese Methode leidet aber darunter, daß selbst bei höheren Polymerisationsgraden bis zu 10% des Polystyrols löslich sind, andererseits insbesondere von längerketigem Polystyrol bis etwa 10% Polymethylmethacrylat durch Okkludierung zurückbehalten werden können. So wies selbst der Extraktionsrückstand eines Modellsubstanz-Gemisches aus gleichen Teilen Polystyrol ( $\bar{P} = 800$ ) und Polymethylmethacrylat ( $\bar{P} = 150$ ) einen Gehalt von 5% an letzterem auf. Die Blockfraktion steht in ihren Löslichkeitseigenschaften zwischen den beiden Homopolymeren und findet sich, je nach dem Überwiegen des einen oder des anderen Bestandteils in der Kette, im löslichen oder im unlöslichen Anteil. Liegen in dem zu untersuchenden Gemisch Blockcopolymeren vor, so kommt es über die vorhin genannten Blindwerte hinaus zu einer Steigerung des Styrolgehaltes der löslichen und einer Zunahme des Methylmethacrylatgehaltes der unlöslichen Fraktion. Diese Überlappung kann als ungefähres Maß für die Blockausbeute herangezogen werden.

Bei allen Versuchen, in denen die Blockbildung den Viskositätsmessungen zufolge zu erwarten war, das heißt überall, wo  $\text{CBr}_3$ -endgruppenhaltige Primärpolymere bei der Sekundärpolymerisation eingesetzt worden waren, zeigte das Acetonextrakt eine starke Trübung, die sich auch durch längeres Zentrifugieren bei 20 000 g nicht beseitigen ließ. Der Grund hierfür scheint in der chemischen Verschiedenheit der beiden das Blockcopolymeren aufbauenden

Kettenanteile zu liegen, die eine vollständige Klärung verhindert. Bei Verwendung von nicht übertragungsaktiven Primärpolymeren bei der Sekundärpolymerisation bzw. bei Modellsubstanzgemischen aus reinem Polystyrol und Polymethylmethacrylat trat in jedem Fall vollständige Sedimentation ein.

Rascher und bequemer läßt sich eine gewisse Auf trennung durch Fällung aus Benzollösung mit einem Aceton-Wasser-Gemisch erreichen. Das zu untersuchende Polymere wurde zu diesem Zweck in wenig Benzol gelöst und unter heftigem Rühren in die etwa zehnfache Menge eines Gemisches Aceton-Wasser (9:1) eingetropft. Nach Zentrifugieren wurde der Rückstand von der Lösung getrennt, ersterer in Benzol gelöst und beide Fraktionen nach Abdampfen zur Analyse gebracht. Die erhaltenen Zahlen lassen erkennen, daß mittels dieses Verfahrens ebenso wenig wie bei der Extraktion eine Gewinnung des Blockcopolymeren in reiner Form, praktisch frei von Homopolymerem, möglich ist.

Den klarsten Nachweis der erfolgten Blockbildung lieferte eine Fraktionierung nach der von *Baker* und *Williams*<sup>6</sup> angegebenen Säulen-

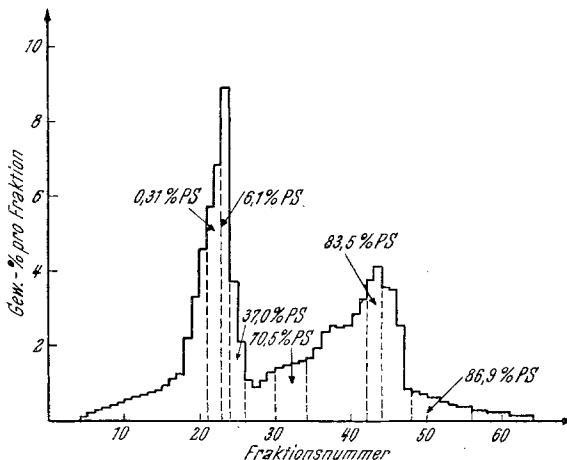


Abb. 5. Fraktionierung eines Homoprimary-, Homosekundär- und Blockcopolymeres enthaltenden Gemisches (MP 5)

methode. Es wurde das Polymerisat MP 5 fraktioniert, die Menge des Lösungsmittel-Fällungsmittelgemisches betrug etwa 5 ml pro Fraktion. Die resultierende Fraktionierungskurve wird in Abb. 5 wiedergegeben. Die Analyse der einzelnen Anteile lieferte folgende Ergebnisse:

| Nr. | Fraktionen | % Polystyrol |
|-----|------------|--------------|
| 1   | 22—23      | 0,31         |
| 2   | 24         | 6,1          |
| 3   | 25—26      | 37,0         |
| 4   | 31—34      | 70,5         |
| 5   | 43—44      | 83,5         |
| 6   | 49—56      | 86,9         |

<sup>6</sup> C. A. Baker und R. J. P. Williams, J. Chem. Soc. [London] 1956, 2352.

Der Kurvenverlauf zeigt deutlich die von Primär- und Sekundärpolymere herrührenden zwei Maxima (Fraktion 24 bzw. 43). Bis Fraktion 24 ist der Polystyrolanteil vernachlässigbar. Aus dem Steilabfall bei den Fraktionen 24—27 ist ersichtlich, daß praktisch das gesamte Primärpolymeren, das nicht in Blockcopolymeres übergeführt worden war, eluiert wurde. Der Abfall der Verteilungskurve des reinen Homo-primärpolymeren ist an dieser Stelle noch viel steiler, da der sprunghaft ansteigende Polystyrolgehalt bei den Fraktionen 25—26 auf die jetzt einsetzende Eluierung des Polystyrols hinweist. Selbst bei den letzten Fraktionen ist der Polystyrolgehalt noch deutlich von 100% verschieden, so daß man etwa von Fraktion 28 ab die gleichzeitige Eluierung von Homosekundär- und Blockcopolymeren annehmen kann. Der in diesem Bereich etwas abnehmende Gehalt an Methylmethacrylat erklärt sich durch die mit fortschreitender Fraktionsnummer größer werdende Kettenlänge des Polystyrols, während der Polymerisationsgrad des Polymethylmethacrylates, absolut betrachtet, nicht so starken Veränderungen unterliegt, die Fraktionierung der Blockcopolymeren aber im wesentlichen nach der Brutto-Kettenlänge erfolgt. Auffällig ist, daß die Eluate bei den Fraktionen 1—24, die praktisch reines Polymethylmethacrylat enthielten, vollständig klar waren, Fraktion 25 (der Beginn der Abscheidung von Blockcopolymeren) leicht opalisierte, während von Fraktion 26 an bis zum Ende der Fraktionierung (Fraktion 65) eine starke Trübung und Gelphase auftrat, die sich auch nach 48 Stunden nicht absetzte. Dieses Phänomen steht im Einklang mit den bei der Fällung von blockcopolymerhältigen Gemischen in Aceton—Wasser oder bei deren Extraktion gemachten Beobachtungen und scheint ein Charakteristikum der Blocks zu sein, das auf der chemischen Verschiedenheit der beiden Kettenanteile bzw. auf intermolekularer Micellbildung beruht.

Da die Versuchsbedingungen so gewählt werden können (entsprechend hohe Konzentration an Primärpolymeren), daß die Menge an gebildetem Homosekundärpolymeren vernachlässigbar ist, fallen nach Eluierung des nicht umgesetzten Primärpolymeren reine Blockcopolymeren an.

In den Fällen, wo die Blockausbeute aus Fällungsversuchen unter Berücksichtigung der Blindwerte für Löslichkeit und Okkludierung ermittelt worden war, ergab sich eine gute Übereinstimmung mit den nur aus kinetischen Daten erhaltenen Ergebnissen. So erhielten wir beispielsweise für MP 15 bei der Fällung mit Aceton—Wasser eine lösliche Fraktion von 74,1% des gesamten eingesetzten Polymeren (Styrolgehalt 32,6%), während 25,9% mit einem Styrolgehalt von 83,5% ausfielen. Zieht man hiervon die aus Testversuchen ermittelten Blindwerte für Löslichkeit des Polystyrols (7,2%) bzw. Okkludierung des Polymethyl-

methacrylats (3,8%) ab, und errechnet aus dem Polymerisationsgrad des Primärpolymeren und dem aus Endgruppenkonzentration und Übertragungskonstanten nach (3) ermittelten „idealen“ Polymerisationsgrad des Sekundärpolymeren den Anteil des Blockcopolymeren in der löslichen und der unlöslichen Fraktion, so folgt, auf das gesamte Polymergemisch bezogen, ein Blockgehalt von 40,3%, während die Rechnung unter Benutzung rein kinetischer Meßwerte nach Gleichung (3), (4) und (5) und Umrechnung auf das Gesamtpolymere 41,4% ergibt.

Für die Durchführung der Analysen sind wir unserem Mikrolabor, insbesondere Herrn *J. Zak*, zu Dank verpflichtet. Herrn *H. G. Burger* danken wir für die Durchführung der Fraktionierung.