

Die Reaktion von Polybutadien mit Isocyanat

Von

H. P. Frank*

Aus dem Chemistry Department, Illinois Institute of Technology,
Chikago, Illinois

(Eingegangen am 1. Februar 1963)

Die Reaktion von Phenylisocyanat mit Polybutadienen verschiedenen 1,4-trans-Gehaltes wurde bei 130°C in Xylollösung in Abwesenheit und in Gegenwart von Sauerstoff untersucht. Es wurden die Grenzviskositätszahlen gemessen, der Stickstoffgehalt und die Ultrarotspektren der Polymerprodukte bestimmt. Es ergibt sich, daß eine Reaktion im wesentlichen nur in Gegenwart von Sauerstoff stattfindet und daß ein oxydativer Abbau des Polybutadiens und die Entstehung von sauerstoffhaltigen Gruppen mit aktivem Wasserstoff Voraussetzung für eine Reaktion mit Isocyanat darstellt. Das Ausmaß der Reaktion ist vom Abbaugrad und dieser wieder vom 1,4-trans-Gehalt bestimmt.

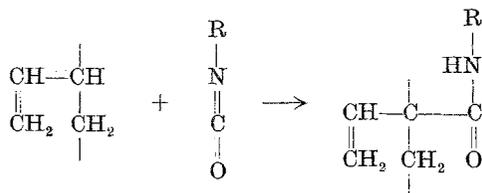
Im Zusammenhang mit Untersuchungen an Reaktionen von Isocyanaten mit Polymeren¹ wurde auch die Reaktion mit Polybutadien (PB) behandelt. Diese Reaktion ist seit einiger Zeit bekannt und findet hauptsächlich in Form der Reaktion von Diisocyanaten mit Naturkautschuk und synthetischem Kautschuk (Buna-S, GR-S usw.) eine gewisse praktische Anwendung². Grundsätzlich ist nicht ohne weiteres einzusehen, in welcher Weise ein Isocyanat mit einem Polymeren vom Diolefin-Typus reagieren könnte. Trotz der zahlreichen praktischen Untersuchungen und Anwendungspatente ist über die Art der Reaktion und über den Mechanismus nichts bekannt.

* Jetzige Adresse: Österreichische Stickstoffwerke AG., Linz/Donau.

¹ H. P. Frank, Mh. Chem. **94**, 393 (1963).

² T. J. Myrick und J. T. Watts, Trans. Inst. Rubber Ind. **25**, 150 (1949); US Pat. 2 417 792 (Dupont), Chem. Abstr. **41**, P 3995 b; US Pat. 2 436 222 (Dupont), Chem. Abstr. **42**, P 3208 b (1948).

Es wurde zunächst als Arbeitshypothese angenommen, daß vielleicht der Allylwasserstoff an 1,2-polymerisierten Butadieneinheiten genügend aktiv, d. h. also sauer sei, um eine Carbanion-Reaktion mit Isocyanat unter Bildung von Aniliden zu ermöglichen:



Diese Reaktionsmöglichkeit wurde an einer Reihe von PB-Proben mit verschiedenem 1,2-Gehalt untersucht und ist, wie im folgenden gezeigt wird, offensichtlich unzutreffend. Dagegen ist der Einfluß von Luftsauerstoff und der damit verbundene oxydative Abbau des PB für die Reaktion mit Isocyanat maßgeblich.

Experimenteller Teil

*Polybutadiene**

Es wurden vier Proben verwendet, die sich sehr wesentlich in ihrer Struktur unterscheiden:

- A) ein Emulsionspolymerisat (B. F. Goodrich Comp.)
- B) ein 1,2-syndyotaktisches Polymerisat (Polymer Corp. Ltd.)
- C) ein Na-Polymerisat (Phillips Petroleum Comp.)
- D) ein durch β -Bestrahlung initiiertes Kanaleinschluß-Polymerisat (General Electric Comp.)³

Phenylisocyanat war ein Eastman-Produkt. Xylol wurde vor Verwendung getrocknet und destilliert. Die PB-Proben wurden von xylolunlöslichen Anteilen befreit und charakterisiert: Grenzviskositätszahl $[\eta]$ bei 30°C in Xylol (Ubbelohde Verdünnungs-Viskosimeter), Ultrarotspektrum: Film, Tetrachloräthan- und CS₂-Lösung (Perkin-Elmer, Infracord) und Stickstoffgehalt (Micro-Tech. Labs., Skokie [III.]).

Die Reaktion zwischen Isocyanat und PB wurde in Xylollösung durchgeführt. Die Lösungen enthielten 1 g/100 ml PB und eine äquimolare bzw. äquigrundmolare Menge Phenylisocyanat, d. i. 2,2 g/100 ml. Die Lösungen wurden in Glasampullen mehrfach entgast und schließlich entweder im Vak. oder an Luft eingeschmolzen und 20 Stdn. bei 130°C belassen. Nach dem Öffnen wurde die Viskosität gemessen, das Polymere durch Methanolfällung isoliert und getrocknet. An den Polymerprodukten wurden wieder Ultrarotspektren und Stickstoffgehalt bestimmt.

* Für die freundliche Überlassung von Proben möchte der Verfasser allen beteiligten Firmen bestens danken.

³ J. F. Brown, Jr., und D. W. White, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 5678 (1960).

Ergebnisse und Diskussion

In der untenstehenden Tab. 1 sind die PB-Charakterisierungsdaten zusammengefaßt; der Gehalt an 1,4-trans- und 1,2-Butadieneinheiten wurde aus den Ultrarotdaten (Tetrachloräthan-Lösungen) berechnet⁴.

Tabelle 1. Eigenschaften der verwendeten PB-Proben

	A	B	C	D
Löslichkeit in Xylol, % (ungef.)	70	15	50	55
$[\eta]$ (ml · g ⁻¹)	170	320	340	58
1,4-trans %*	78,8	6,0	3,1	100
1,2 %	21,2	94,0	96,9	0
N %	0,24	0,16	0,70	0,54

Die an den Reaktionsprodukten erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 2 angegeben.

Tabelle 2. Eigenschaften der polymeren Reaktionsprodukte

	A		B		C		D	
	Vak.	Luft	Vak.	Luft	Vak.	Luft	Vak.	Luft
$[\eta]$ (ml · g ⁻¹)	145	38	235	84	320	115	50	18
N%**	0,06	1,24	0,12	—	0,05	0,53	0,22	0,97
N% (U-Rot)	—	1,28	—	0,67	—	0,60	—	0,90
MG/N	32000	1100	12000	2100	28000	2300	6400	1550

N% (U-Rot) ergibt sich aus der optischen Dichte der aromatischen Banden bei 760 und 1600 cm⁻¹; es wurden zunächst zwei Eichlinien bestimmt, die die optische Dichte (bezogen auf konstante Filmdicke) mit den mikroanalytischen N-Werten in Beziehung setzten. Von den Eichlinien könnten dann N%-Werte abgelesen werden. Die Werte in Tab. 2 ergeben sich durch Mittelung (Eichlinie für 760 und 1600 cm⁻¹). Die optischen Dichten bei 760 und 1600 cm⁻¹ der im Vak. hergestellten Proben sind durchweg so gering, daß sie einem N-Gehalt von weniger als 0,2% entsprechen.

MG/N ist das PB-Molekulargewicht pro N-Atom. In Anbetracht der mehr oder weniger verzweigten Struktur und des Umstandes, daß bei weitgehendem Abbau sich zumindest je eine N-haltige Gruppe an allen Kettenenden befinden kann (s. unten), ist MG/N nur als Maß des Kettenabschnitts pro N-haltige Gruppe anzusehen und nicht als Molekulargewicht des Endprodukts.

Das wesentliche Ergebnis allerdings ist der sehr deutliche Effekt, daß eine nennenswerte Reaktion mit Isocyanat nur unter der Voraussetzung

* Ein möglicher geringer Anteil 1,4-cis wurde vernachlässigt.

** Korrigiert für Blindwert (Tab. 1); Mittelwert aus Doppelbestimmungen.

⁴ R. R. Hampton, Anal. Chem. **21**, 923 (1949); R. S. Silas, J. Yates und V. Thornton, ibid. **31**, 529 (1959).

eines oxydativen Abbaus eintritt. Die Abbauempfindlichkeit ist in erster Linie durch die Kettendoppelbindungen der 1,4-polymerisierten Butadieneinheiten bestimmt⁵. Dementsprechend ist der Abbaugrad um so stärker, je höher der 1,4-Gehalt der PB-Proben ist. Natürlich sind die $[\eta]$ -Werte in Anbetracht des verschiedenen Verzweigungsgrades nur ein sehr grobes qualitatives Maß für den Polymerisations- bzw. Abbaugrad. Immerhin ist ein sehr deutlicher Unterschied der $[\eta]$ -Werte der oxydativen Abbauprodukte von A, D (hoher 1,4-Gehalt) und B, C (niedriger 1,4-Gehalt) festzustellen; dem entspricht auch ein deutlicher Unterschied im Stickstoffgehalt. Es ist also offenbar so, daß eine Reaktion von Isocyanat nur mit Gruppen möglich ist, die im Verlauf des oxydativen Abbaus entstehen⁵, d. h. Gruppen mit aktivem Wasserstoff, wie z. B. Hydroxyl- und Carboxylgruppen (Urethan- bzw. Mischanhydridbildung)⁶. In Abwesenheit von Sauerstoff, bzw. der durch oxydativen Abbau entstehenden Gruppen mit aktivem Wasserstoff, tritt so gut wie keine Reaktion mit Isocyanat ein und es ist so gut wie sicher, daß auch die praktische Anwendung von Diisocyanaten zur Vernetzung von synthetischem Kautschuk² denselben Prinzipien unterliegt.

Eine interessante Anwendungsmöglichkeit dieser Reaktion wäre die Herstellung von Pfropfpolymeren aus Isocyanatgruppen enthaltenden Polymeren⁷ und PB bzw. anderen entsprechenden Kautschuksorten unter Bedingungen, die einen oxydativen Abbau des Kautschuks und somit die Entstehung reaktiver Gruppen gewährleisten.

⁵ *E. M. Bevilacqua*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 5396 (1955); *A. V. Tobolsky* und *A. Mercurio*, *ibid.* **81**, 5535 (1959).

⁶ *R. G. Arnold*, *J. A. Nelson* und *J. J. Verbanc*, Chem. Rev. **57**, 47 (1957).

⁷ Auf Anregung des Verfassers wurde z. B. von *G. Billek* (Universität Wien) ein p-Vinylphenylisocyanat hergestellt, das ohne weiteres mit Styrol und Methylmethacrylat Copolymerisate ergibt (Unveröffentlichte Versuche, *J. W. Breitenbach*, Universität Wien).