

Kettenverzweigung bei der Polymerisation von Vinylchloracetat und Vinylacetat

Von

J. W. Breitenbach und **H. Stranzl**

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 26. November 1970)

Chain Branching in Vinyl Chloroacetate and Vinyl Acetate Polymerization

Polymerization of vinyl acetate and vinyl chloroacetate to low conversions at 50° C gave unbranched polymers. The branching of polyvinyl chloroacetates at higher conversions was determined by hydrolysis and acetylation of the polymers and by measuring $[\eta]$, \bar{M}_w and \bar{M}_n . No self-branching of the growing chains could be found.

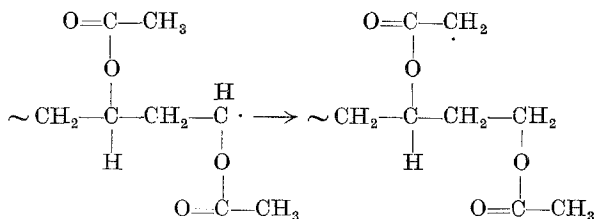
Bei niedrigen Umsätzen und einer Polymerisationstemperatur von 50° C erhaltene Polyvinylacetate sind unverzweigt; das gleiche gilt für Polyvinylchloracetate. Bei diesen wurde die bei höheren Umsätzen auftretende Verzweigung durch Verseifung und Acetylierung der Polymeren sowie durch Messung von $[\eta]$ -, \bar{M}_w - und \bar{M}_n -Werten an den Polymeren bestimmt. Eine Selbstverzweigung der wachsenden Kette konnte nicht gefunden werden.

Bei der Polymerisation von Vinylacetat spielt die Übertragungsreaktion der wachsenden Kette mit dem Monomeren eine wichtige Rolle für den mittleren Polymerisationsgrad der entstehenden Polymeren¹. Die Übertragung findet größtenteils mit den Wasserstoffatomen der Acetylgruppe statt. Diese ist in gleicher Weise an Polymeren vorhanden und bedingt daher eine mit der des Monomeren vergleichbare Übertragungswirkung des Polymeren.

Als Konsequenz der Übertragungsaktivität des Polymeren wurde eine Selbstübertragung der wachsenden Kette diskutiert².

¹ Vgl. die zusammenfassende Darstellung: *M. K. Lindemann*, The mechanism of Vinyl Acetate Polymerization in „Vinyl Polymerization“, Herausgeber *G. E. Ham*, Marcel Dekker Inc., New York 1967.

² *H. W. Melville* und *P. R. Sewell*, Makromolek. Chem. **32**, 139 (1959).



Diese Selbstübertragung würde vom Anfang der Polymerisation an zur Bildung von Molekülen mit Verzweigungsstellen führen, während nach den beiden anderen Übertragungsmechanismen die Verzweigung erst bei höheren Umsätzen merklich werden sollte. Allen Verzweigungsstellen ist gemeinsam, daß sie Esterbrücken enthalten. Die Verseifung der Polyvinylacetate zu Polyvinylalkoholen führt daher bei den verzweigten Produkten auch zu einem Molekülabbau. Die Acetylierung der dabei entstehenden Polyvinylalkohole wird dann Polyvinylacetate mit kleinerem mittleren Molekulargewicht (kleinerem $[\eta]$ -Wert) als die Ausgangspolymeren liefern.

Die experimentellen Befunde zur Frage der Selbstübertragung sind widerspruchsvoll^{2, 3}. Wir haben einerseits einige Versuche an Vinylacetat unter möglichst sauberen kinetischen Bedingungen ausgeführt und andererseits das Verhalten des Vinylchloracetates (VCA) untersucht. Infolge der leichteren radikalischen Angreifbarkeit der Chlor-methylgruppe sollten bei dieser Substanz alle Übertragungseffekte in verstärktem Ausmaß auftreten und die verseifbaren Verzweigungsstellen gegenüber den nicht verseifbaren (durch Kettenübertragung mit den sekundären und tertiären Wasserstoffatomen der Hauptkette des Polymeren entstanden) noch stärker bevorzugt sein als beim Vinylacetat.

Vinylacetat

Ein hochgereinigtes Vinylacetat wurde mit $5.97 \cdot 10^4$ Mol AIBN/Mol Monomeres bei 50°C polymerisiert, das Polymere ausgefällt und sein $[\eta]$ -Wert in Acetonlösung bestimmt.

Die Verseifung wurde in Methanollösung mit methanolischer Kalilauge durchgeführt; die Reacetylierung erfolgte nach der von O. Fuchs⁴ angegebenen Methode. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 enthalten.

Die $[\eta]$ -Werte in Tab. 1 bestätigen in überzeugender Weise, daß die Anfangspolymeren bei der Polymerisation des Vinylacetats keine verseifbaren Verzweigungen enthalten und daß daher eine Selbstverzweigung der wachsenden Radikalkette über die Wasserstoffatome der Acetylgruppen nicht in meßbarem Ausmaß stattfindet.

³ M. Matsumoto und Y. Ohyanagi, J. Polymer Sci. **46**, 520 (1960).

⁴ O. Fuchs, Makromolek. Chem. **7**, 262 (1951).

Tabelle 1. Polymerisation von Vinylacetat bei 50° C
 [η]-Werte der ursprünglichen und der reacctylierten Polymeren

Umsatz, %	[η]ml g ⁻¹ ursprüngl. Polym.	[η]ml g ⁻¹ reacctyliert. Polymeres
1.14	199	199.5
2.7	201	201
4.17	199	198.5
5.08	201	201
6.35	201	201
8.35	201	202
10.4	204.5	205
13.9	214.5	210

Vinylchloracetat

Zunächst wurde ein Vinylchloracetat verwendet, das nach Wiley⁵ hergestellt, durch mehrmalige fraktionierte Destillation unter N₂ gereinigt und gaschromatographisch als rein befunden worden war. Die daran erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2. Polymerisation von Vinylchloracetat mit 6 · 10⁻⁴ Mol
 AIBN/Mol VCA bei 50° C

Polym. Dauer, Stdn.	Umsatz, %	Polymeres			Polym. verseift und acctyliert	
		[η]ml g ⁻¹	\bar{P}_w	\bar{P}_n	[η]	\bar{P}_w
3.0	2.93	27.0	750	340		
3.5	5.52	28.5	840	340	28.5	750
4.0	12.7	30.4	780	366	31.0	770
4.5	15.6	31.0	800	374	31.2	790
5.0	22.2	33.0	930	446	33.0	870
7.0	33.0	38.7	1 660	760	37.6	
8.0	43.3	41.3	1 900	890	37.1	
14.0	79.2	59.8	6 700	910	35.9	
15.0	91.8	84.0	17 600	910	28.0	730
16.0	93.0	82.0	18 400	960	27.5	720

Alle [η]-Werte wurden in Aceton bei 25° C bestimmt. Gewichtsmittelwerte des Molekulargewichts (\bar{P}_w) wurden durch Lichtstreuungsmessungen mit einem Brice-Phönix-Gerät in Acetonlösung erhalten. Die Messung wurde mittels Zimm-Diagrammen ausgewertet. Die Zahlenmittelwerte des Molekulargewichts (\bar{P}_n) wurden durch Messung

⁵ R. H. Wiley, Org. Synth. 28, 94 (1948).

des osmotischen Druckes von Butanonlösungen mittels eines Membran-Recording Osmometers (Modell CSMI) der Firma Melabs bestimmt*.

Verseifung und Acetylierung erfolgte wie beim Polyvinylacetat, die Polyvinylchloracetate wurden daher in Polyvinylacetate umgewandelt. Bis zu einem Umsatz von mindestens 15% wird auch hier durch die Verseifung des Polymeren innerhalb der Fehlergrenze der Versuche ihr Molekulargewicht nicht verändert. Man sieht weiters, daß Polyvinylchloracetate und Polyvinylacetate gleicher mittlerer Kettenlänge in Acetonlösung etwa gleiche $[\eta]$ -Werte besitzen. Die Polymerisation des Vinylchloracetates verläuft mit ähnlicher Geschwindigkeit wie die des Vinylacetates, die Kettenlänge der Polymeren ist aber nur ein Zehntel derjenigen der Polyvinylacetate, was bedeutet, daß die Übertragungskonstante des monomeren Vinylchloracetates zehnmal so groß ist als diejenige des monomeren Vinylacetates. Da die übertragungsaktive Gruppe die CH_2Cl -Gruppe ist, wird man das gleiche Verhältnis auch für das Polymere annehmen können.

Wie aus Tab. 2 ersichtlich, trat bei der Polymerisation eine Induktionsperiode von etwa 2.5 Stunden auf. Die Anwesenheit inhibierender Verunreinigungen kann auch Einfluß auf den Polymerisationsgrad der Polymeren haben; es wurden weitere Versuche mit einem Monomeren durchgeführt, das durch Vorpolymerisation zu 10% Umsatz (mit Benzoylperoxyd als Starter) von inhibierenden Verunreinigungen möglichst befreit worden war. Durch diese Maßnahme konnte ein induktionsfreier Polymerisationsverlauf erreicht werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 angegeben.

An den verseiften und acetylierten Polymeren wurden hier nur Viskositätsmessungen ausgeführt; trotzdem ist die Bestätigung der

Tabelle 3. Polymerisation von Vinylchloracetat mit $4.3 \cdot 10^{-4}$ Mol *AIBN* pro Mol *VCA* bei 50°

Umsatz, %	$[\eta]$	Polymeres		verseiftes und acetyliertes Polym. $[\eta]$
		\bar{P}_w	\bar{P}_n	
20.4	33.0	1160	600	33.0
30.5	36.5	1350	610	36.0
41.6	42.4	1970	660	38.1
50.7	44.9	2300		
60.9	55.5	3600		49.0
71.8	63.0			41.0
80.9	73.0			36.0
91.7	83.2			33.9
94.0	86.4			31.0

* Für die Mittel zur Anschaffung des Osmometers sind wir der Hochschuljubiläumstiftung der Stadt Wien zu großem Dank verpflichtet.

Befunde aus Tab. 1 klar: im Gegensatz zu den bei höheren Umsätzen erhaltenen Polymeren, deren mittlere Kettenlänge durch die Verseifung und Acetylierung sehr stark herabgesetzt wird, erfährt das bei 20% Umsatz isolierte Polymere praktisch durch den gleichen Prozeß keine Änderung seiner Kettenlänge.

Aus Tab. 3 ist weiters ersichtlich, daß der Polymerisationsgrad des Anfangspolymeren tatsächlich höher liegt als in dem System mit Induktionsperiode und daß die Uneinheitlichkeit $U = (\bar{P}_w/\bar{P}_n) - 1$ des Anfangspolymeren recht genau gleich Eins ist.

Monomer- und Polymerübertragung bei Vinylchloracetat

Schon die in Tab. 2 angeführten Ergebnisse zeigen, daß sowohl die $[\eta]$ - und \bar{P}_w -Werte der Polymeren als auch die \bar{P}_n -Werte mit steigendem Umsatz stark zunehmen. Da diese Befunde für ein genaues Verständnis der Übertragungsverhältnisse wichtig sind, wurden noch eine Reihe von Versuchen unter kinetisch einwandfreien Bedingungen durchgeführt.

Die mit verschiedenen Starterkonzentrationen ausgeführten Versuche ordnen sich befriedigend in eine gemeinsame Abhängigkeit der $[\eta]$ -, \bar{P}_w - und \bar{P}_n -Werte vom Umsatz ein. Das bedeutet aber, daß man mit guter Genauigkeit den \bar{P}_n -Wert des Anfangspolymeren gleich dem Reziprokwert der Übertragungskonstante des Monomeren C_M setzen kann. Somit erhält man

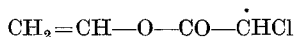
$$C_M = 1.8 \cdot 10^{-3}.$$

Wie schon früher erwähnt, wird auch die Übertragungskonstante des Polymeren (pro Grundmol) etwa den gleichen Wert besitzen.

Die Schlüsse, die man aus der Umsatzabhängigkeit der \bar{P}_w - und \bar{P}_n -Werte ziehen kann, wurden von *D. J. Stein*⁵ für die Vinylacetatpolymerisation ausführlich theoretisch und experimentell begründet und wir können uns hier eng an seine Darlegungen anschließen.

Die Erhöhung des \bar{P}_n -Wertes mit steigendem Umsatz wird hervorgerufen durch eine Folge von drei Prozessen:

1. Übertragungsreaktion mit dem Monomeren unter Bildung eines Monomerradikals



2. Start einer Polymerisation durch dieses Radikal und Bildung eines Polymermoleküls mit endständiger Doppelbindung

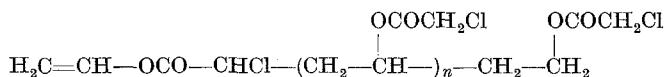
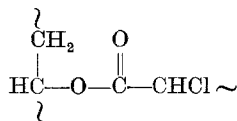


Tabelle 4. Polymerisation von Vinylchloracetat mit AIBN
(1 bis $4 \cdot 10^{-4}$ Mol AIBN/Mol VCA) bei 50° C

Umsatz, %	$[\eta]$	\bar{P}_w	\bar{P}_n	(Mol AIBN/Mol VCA) $\cdot 10^4$
6.1	32.4	1120	560	3
8.1	31.1	1100	550	4
9.2	33.2	1140	570	4
11.4	32.8	1140	565	3
14.9	33.7	1140	570	1
15.6	33.5	1160	570	4
17.8	34.0	1320	570	3
20.0	34.5	1150	580	1
22.1	34.8	1170	585	4
23.3	34.8	1240	615	4
25.3	35.0	1330	660	3
29.5	36.9	1430	630	1
30.2	37.9	1550	610	2
33.3	37.4	1440	615	4
37.9	38.5	1580	620	4
44.2	43.0	1830	680	2
44.4	45.2	2060	690	4
48.9	43.6	2440	650	3
73.0	69.1	7500	1060	2

3. Copolymerisation der endständigen Doppelbindung dieser Polymerkette mit einer wachsenden Kette unter Bildung einer Verzweigung:



Der für die Abhängigkeit des \bar{P}_n vom Umsatz maßgebende Parameter ist das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion der endständigen Doppelbindung des Polymeren mit einer Radikalkette k_w' zur Geschwindigkeitskonstanten der Wachstumsreaktion k_w . In unserem Fall liefert $k_w'/k_w = 0.9$ eine befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment. Wie im Falle des Vinylacetates ist auch hier die Reaktionsfähigkeit der endständigen Doppelbindung fast gleich der des Monomeren.

Übertragung und Uneinheitlichkeit

Nach Stein⁶ kann man in einfacher Weise die Uneinheitlichkeit U des Polymeren berechnen, die durch die angegebene Reaktionsfolge

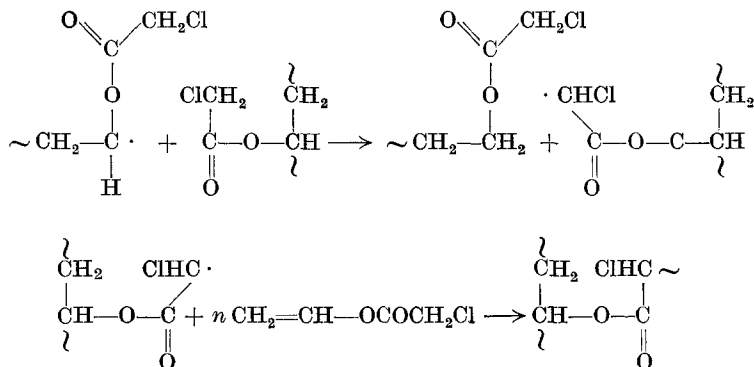
⁶ D. J. Stein, Makromolek. Chem. **76**, 157, 170 (1964).

erzeugt wird. Für einige repräsentative Polymere aus Tab. 4 sind die berechneten Werte in Tab. 5 den experimentellen gegenübergestellt.

Tabelle 5. Uneinheitlichkeit von Polyvinylchloracetat in Abhängigkeit vom Umsatz $U = (\bar{P}_w/\bar{P}_n) - 1$

Umsatz, %	\bar{P}_n	U , ber.	U , exper.
25.3	600	1.09	1.2
30.2	610	1.12	1.5
44.2	680	1.26	1.7
73.0	1060	2.8	6

Die experimentell gefundene Uneinheitlichkeit ist stets größer als die berechnete; das zeigen auch die Versuche aus Tab. 2, wo bei 92% Umsatz Polymere mit einer Uneinheitlichkeit von 18 erhalten werden, während für die Uneinheitlichkeit durch Reaktion der endständigen Doppelbindung ein Wert von etwa 10 berechnet wird. Das heißt aber, daß zur beobachteten Uneinheitlichkeit auch die Kettenübertragung mit dem Polymeren einen meßbaren Beitrag liefert:



Unsere Ergebnisse ermöglichen zwar nicht die quantitative Bestimmung dieses Anteils der Uneinheitlichkeit, der qualitative Befund ist aber eindeutig.

Zahl der Verzweigungsstellen

Die Zahl der Verzweigungsstellen pro Polymermolekül in Abhängigkeit vom Umsatz kann nach Flory⁷ (Polymerübertragung) und Stein⁶ (Monomerübertragung) berechnet werden. Nimmt man an, daß die Übertragungskonstante des Polymeren (pro Grundmol) etwa gleich der des

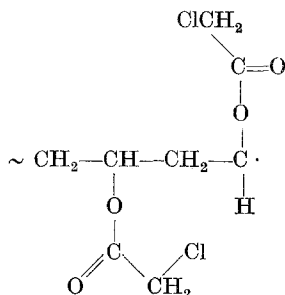
⁷ P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press 1953.

Monomeren ist, so ergibt sich, daß bei 50% Umsatz die Polymermoleküle im Mittel etwa eine Verzweigungsstelle pro Molekül, bei 90% Umsatz etwa 9 Verzweigungsstellen pro Molekül enthalten. Im ersten Fall sind etwa 60%, im zweiten Fall etwa 70% der Verzweigungsstellen durch Polymerübertragung, der Rest durch Monomerübertragung entstanden.

Schlußbemerkung

Als wichtigstes Ergebnis möchten wir betrachten, daß durch Messungen an den Polymeren, durch welche die Übertragungsreaktionen mit Monomeren und Polymeren gut nachweisbar sind, keine Selbstübertragung der wachsenden Kette gefunden wird, daß also eine solche Reaktion innerhalb der Versuchsgenauigkeit auch beim Vinylchloracetat ausgeschlossen werden kann.

Die Reaktion zwischen einem radikalischen C-Atom und einer reaktionsfähigen Gruppe wird durch die Nachbarschaft der beiden Reaktanten in einer Polymerkette



nicht begünstigt. Ebenso wie bei der Polymerisation des Vinylacetates entstehen auch beim Vinylchloracetat bei geringen Umsätzen praktisch unverzweigte Ketten. Bei einer Polymerisationstemperatur von Vinylacetat bei 50° C war bei 10% Umsatz die Verzweigung noch nicht experimentell nachweisbar; bei Vinylchloracetat gelang dieser Nachweis erst bei Umsätzen größer als 30% mit Sicherheit.