

Die Copolymerisation von Vinylacetat und Divinyladipat. Vernetzung und Cyclisierung

Von

Johann Wolfgang Breitenbach und Günther Gleixner

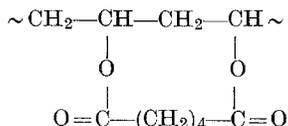
Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 8. März 1976)

Copolymerization of Vinyl Acetate and Divinyl Adipate. Cross Linking and Cyclization

The reactivity ratios for the vinyl acetate—divinyl adipate system are determined. Both values r_{VAc} and r_{DVA} are near to unity. The reactivity of the pendent double bond is very low and soluble polymers are formed far over the critical conversion calculated with an r -value of the pendent double bonds equal to unity. Contrary to this a high portion of intramolecular cyclization occurs, presumably leading to chain units of the type



amounting to 10% of the total number of divinyl adipate units in the chain in systems with an initial monomer concentration of 95% and to 23% in systems with a monomer concentration of 50%. The reactivity ratio of the pendent double bond is estimated. The main reason for the high conversion for gel formation is the low rate of intermolecular reaction of pendent double bonds. In this respect cyclization plays a minor role.

Für den Aufbau vernetzter Strukturen durch Copolymerisation einer Mono- und einer Divinylverbindung ist die Geschwindigkeit, mit der die verschiedenen Doppelbindungen mit den wachsenden Radikalketten reagieren, maßgebend. Das System von Folgereaktionen wird mathematisch einfach behandelbar, wenn die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten alle gleich sind. Unter diesem Gesichtspunkt hat schon Walling¹ in seiner Arbeit über den Gelpunkt bei der Mono—Divinyl-copolymerisation das System Vinylacetat—Divinyl-

adipat herangezogen. Auch die Beziehung von *Flory*² für den kritischen Gelbildungsumsatz wurde für ein System mit gleicher Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion für alle Doppelbindungen entwickelt. Zur Erklärung der Diskrepanzen zwischen beobachteten Gelbildungsumsätzen und den berechneten Werten wurde das Stattfinden von Cyclisierungsreaktionen, also die Reaktion des radikalischen Endes einer wachsenden Kette mit einer anhängenden Doppelbindung derselben Kette, angenommen.

In einer eingehenden Untersuchung der Copolymerisation von Methylmethacrylat und N,N'-Bis(2-methacryloxyäthyl)-p-xylylen-diurethan haben *Minnema* und *Staverman*³ gezeigt, daß die Cyclisierung zur Erklärung der verringerten Vernetzungstendenz nicht ausreicht. Sie führten als erste die Annahme ein, daß die anhängenden Doppelbindungen einer Polymerkette langsamer reagieren als chemisch gleichartige Doppelbindungen in den Monomeren und erklärten das mit einer Abschirmung durch die Polymerkette.

Alle erwähnten Geschwindigkeiten spielen auch bei der von uns untersuchten Bildung von Vinylacetat—Divinyladipat-Popcornpolymeren eine Rolle⁴; eine quantitative Bestimmung der Reaktivitätsverhältnisse und der intramolekularen Cyclisierung bei der Vinylacetat—Divinyladipat-Copolymerisation erschien uns daher wünschenswert.

Substanzen

Es wurden zwei Arten von Copolymerisation durchgeführt:

1. Anfangspolymere: Mischungen von Vinylacetat (VAc) und Divinyladipat (DVA) und einem Verdünnungsmittel zur Regelung des Molekulargewichtes wurden mit Azodiisobutyronitril (AIBN) als Starter bei 50 °C zu einem Bruttoumsatz von etwa 1,5% polymerisiert. Der mittlere Polymerisationsgrad der Copolymeren wurde nicht gemessen. Er dürfte hauptsächlich durch Kettenübertragung mit dem zugesetzten Verdünnungsmittel bestimmt sein. Für 1—5 (Tab. 1) wird er bei etwa 500 liegen, für

Tabelle 1. Copolymerisation von VAc und DVA mit $1,4 \cdot 10^{-4}$ Mol/l AIBN bei 50 °C

Nr.	Gew% VAc in Monomerenmischung	Umsatz, %	Polymerisationsansatz
1	79,0	1,51	} 50 Vol% Monomerenmischung 50 Vol% Aceton
2	78,85	1,65	
3	64,25	nicht bestimmt	
4	51,3	1,53	
5	51,0	1,60	
6	78,85	1,58	} 95 Vol% Monomerenmischung 5 Vol% Chloroform
7	64,3	1,58	

6 und 7 etwa doppelt so groß sein. Die Polymeren blieben in der Monomerenmischung gelöst. Sie wurden in *n*-Hexan oder Äther ausgefällt, 3mal in *n*-Hexan umgefällt und aus Benzol gefriergetrocknet.

2. Polymerisation zu höherem Umsatz in Monomerenmischung mit kleinem Gehalt an *DVA*.

Auch hier entstanden lösliche Polymere. Sie wurden in *n*-Hexan ausgefällt, aus Aceton. Lösung umgefällt und aus Benzol gefriergetrocknet.

Tabelle 2. Copolymerisation von *VAc* und *DVA* bei 50 °C zu höherem Umsatz

Nr.	Gew% <i>DVA</i> in Monomerenmischung	<i>AIBN</i> Mol/l	<i>VAc</i> -Umsatz, %	Polymerisationsansatz
8	1,047	$6,1 \cdot 10^{-4}$	33,1	55,6 Vol% Monomerenmischung
9	1,047	$6,1 \cdot 10^{-4}$	33,8	
10	0,992	$3,4 \cdot 10^{-4}$	24,81	44,4 Vol% Aceton
11	0,992	$3,4 \cdot 10^{-4}$	31,57	

Reaktivitätsverhältnisse aus der Zusammensetzung der Anfangspolymeren

Analytische Bestimmung des *DVA*-Gehaltes der Copolymeren:

Die gereinigten Copolymeren wurden mit NaOH in 80proz. wäbr. Aceton verseift. Dazu wurden die Polymeren (entsprechend etwa 1 mMol Estergruppen) in Aceton gelöst, mit einer genau abgemessenen Menge 1*N*-NaOH (etwa 25% Überschuß, das Gesamtvolumen betrug 10 ml) und der erforderlichen Menge Wasser versetzt und zusammen mit einem mit Teflon überzogenen Rührkern im Ölpumpenvak. in Ampullen eingeschmolzen. Die Reaktionsmischungen wurden 4 Stdn. bei 40 °C geführt. Danach wurden die Ampullen geöffnet, der ausgeschiedene Polyvinylalkohol abfiltriert und mit 50proz. wäbr. Aceton gewaschen. Im Filtrat wurde der Gehalt an NaOH und die Summe von Acetat und Adipat durch potentiometrische Titration ermittelt. Dies erlaubte eine Kontrolle des quantitat. Verlaufs der Verseifung und der Isolierung der Natriumsalze der Carbonsäuren. Die Lösungen wurden danach mit der zur Neutralisation der Carbonsäuren erforderlichen Menge NaOH versetzt und zur Trockene eingedampft. Zu dem so erhaltenen Gemisch aus NaCl und den Natriumsalzen der Carbonsäuren wurde Bernsteinsäure als innerer Standard zugefügt, sowie die zur Freisetzung der Adipinsäure und der Essigsäure erforderliche Menge an 1*N*-methanol. HCl. Nach Zugabe von 5 ml Diäthyläther wurden jeweils 2 ml der erhaltenen äther. Lösung der Carbonsäuren mit Diazomethan verestert. Die Veresterung erfolgte nach dem von *Schlenk* und *Gellerman*⁵ angegebenen Verfahren durch Durchleiten von mit N₂ verdünntem CH₂N₂. Die auf diese Weise erhaltene Lösung der Methylester konnte direkt zur gaschromatographischen Analyse verwendet werden. Diese wurde mit einem Perkin-Elmer Universalgaschromatograph 900 mit *FID* durchgeführt. Als Trennsäule wurde eine 3,6 m lange Stahlsäule mit 2,7 mm Innendurchmesser, gepackt mit 4 Gew% Apiezon M auf

Chromosorb G (AW-DMCS; 80—100 mesh) verwendet. Die Einspritzblock- und Verteilerraumtemp. betragen 250 °C. Für den Säulenofen wurde folgendes Temperaturprogramm angewandt: 6 Min. 140 °C, Temperaturanstieg mit 6°/min bis 160 °C, 6 Min. isotherm bei 160 °C. Als Trägergas diente N₂ mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 30 ml/min (gemessen bei Raumtemp. und Normaldruck). Die Auswertung der Gaschromatogramme erfolgte nach Peakhöhen mit Bernsteinsäuredimethylester als innerem Standard. Als Eichlösungen dienten Lösungen mit bekannter Konzentration an Adipinsäure und Bernsteinsäure, die unter denselben Bedingungen verestert wurden.

Tabelle 3. *Zusammensetzung der Anfangspolymeren*

Nr.	Gew% <i>VAc</i> im Copolymeren	in Monomerenmischung (m)	Molverhältnis <i>VAc</i> : <i>DVA</i> im Copolymeren (p)	
			exper.	ber. mit $r_1 = r_2 = 1$
1	66,2	8,66	4,51	4,330
2	65,6	8,582	4,39	4,291
3	49,1	4,137	2,22	2,069
4	63,4	2,425	1,33	1,212

$$M_1 = VAc, M_2 = DVA.$$

Aus den oben angegebenen Daten wurden die Reaktivitätsverhältnisse nach *Fineman* und *Ross*⁶ ermittelt. Die linearisierte Copolymerisationsgleichung in der Form

$$\frac{2}{m}(p-1) = r_1 - r_2 \frac{4p}{m^2} \quad (1)$$

ergibt $r_1 = 0,99 \pm 0,02$ und $r_2 = 0,79 \pm 0,04$.

Reaktivitätsverhältnis r_1 aus der Zusammensetzung des Restmonomeren

Da bei unseren Untersuchungen über Popcornpolymere vorwiegend Systeme mit kleinem Gehalt an Divinyladipat verwendet werden, wurde zusätzlich der r_1 -Wert für solche Systeme bestimmt. Für kleine Konzentrationen an *DVA* in der Monomerenmischung lautet die integrierte Form der entsprechend vereinfachten Copolymerisationsgleichung

$$r_1 = 2 \frac{\log b_1}{\log b_2} \quad (2)$$

wo b_1 und b_2 die nach einer gewissen Polymerisationsdauer noch nicht umgesetzten Bruchteile an M_1 und M_2 sind.

Diese Beziehung wurde dazu benützt, um r_1 aus der gaschromatographisch bestimmten Menge des unverbrauchten *DVA* und dem gravimetrischen Umsatz zu ermitteln.

Experimentelle Durchführung

Die Polymeren **8** und **9** wurden durch Fällung in *n*-Hexan bei tiefer Temperatur isoliert, einmal umgefällt und aus Benzol bzw. Dioxan gefriergetrocknet. Die nach der Fällung und Umfällung des Polymeren zurückbleibenden Lösungen der Monomeren in *n*-Hexan wurden vereinigt, im Vak. unterhalb Zimmertemp. auf einige ml eingengt, mit der Lösung eines inneren Standards (1-Chlornaphthalin) versetzt und gaschromatographiert. Da Kontrollversuche ergaben, daß das *DVA* trotz seines hohen Siedepunktes mit dem Lösungsmittel teilweise (bis zu 5%) abdestilliert wurde, mußte das abdestillierte Lösungsmittel nochmals auf ein kleines Volumen eingengt werden, um das darin enthaltene *DVA* ebenfalls gaschromatographisch zu bestimmen.

Die gaschromatographische Bestimmung des *DVA* erfolgte wie oben. Die Säulenofentemp. betrug 180 °C, Einspritzblock- und Verteilerraumtemp. 250 °C. Als Trägergas diente N₂, Strömungsgeschwindigkeit 30 ml/min. Der verwendete Detektor war ein Flammenionisationsdetektor. Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte nach Peakhöhen mit Hilfe von Eichlösungen nach der Methode des inneren Standards.

Tabelle 4. *Reaktivitätsverhältnis r_1 aus der Zusammensetzung des Restmonomeren*

Nr.	b_1	b_2	r_1
8	0,670	0,405	0,89 ± 0,03
9	0,662	0,392	0,88 ± 0,03

Ergebnisse

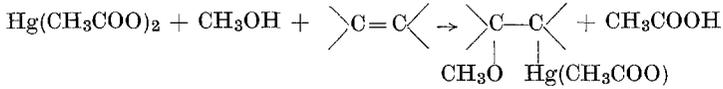
Zur Bestimmung der Copolymerzusammensetzung wird man bei nicht allzu hohen Genauigkeitsansprüchen mit r -Werten gleich Eins rechnen können. In Abb. 1 ist eine so berechnete Zusammensetzungsfunktion mit den experimentellen Werten verglichen.

Anhängende Doppelbindungen in den Copolymeren

Der Doppelbindungsgehalt von sorgfältig gereinigten Polymeren wurde mit Hilfe einer auf der Addition von Quecksilber(II)-acetat beruhenden Titration ermittelt (geringfügig modifiziertes Verfahren von *Mihir Nath Das*⁷).

Dem Verfahren liegen folgende Reaktionen zugrunde:

Zunächst läßt man die Vinylverbindung mit einer methanol. Lösung von Quecksilber(II)-acetat im Überschuß reagieren:



Danach wird das unverbrauchte Acetat durch Titration mit HCl in nicht-wäßr. Lösung ermittelt:

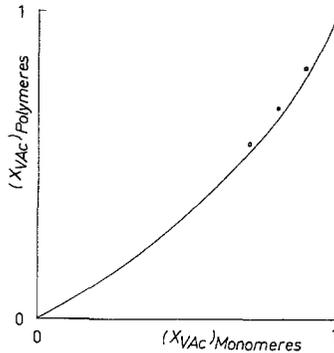
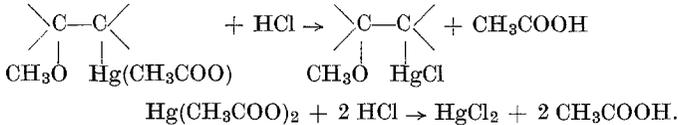


Abb. 1. Zusammensetzung der Anfangspolymeren als Funktion der Zusammensetzung der Monomerenmischung. Die ausgezogene Kurve wurde berechnet mit $r_1 = r_2 = 1$. (○) Experimentelle Punkte

Aus der Differenz des HCl-Verbrauchs für die reine $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ -Lösung und die $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ -Lösung + Probe ergibt sich der Doppelbindungsgehalt der Probe, wobei nach dem obigen Schema einem Mol HCl ein Mol Doppelbindungen entspricht.

Praktische Ausführung der Bestimmung:

Das gefriergetrocknete Copolymer (im Normalfall mit einem Doppelbindungsgehalt von etwa 0,3 mMol) wurde in 8 ml $\text{MeOH}-\text{CHCl}_3$ (1:1) gelöst, mit 3 ml 0,25N- $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ -Lösung versetzt und 45 Min. bei Raumtemp. gerührt. Bei Zugabe der $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ -Lösung entstand bei den Proben mit hohem spezifischen Doppelbindungsgehalt eine Fällung, die entweder beim nachfolgenden Rühren oder aber auch erst bei der Titration des Acetats mit HCl in Lösung ging. Niederschlagsbildung trat gelegentlich auch bei der Bestimmung des monomeren *DVA* auf, nicht aber bei der Bestimmung des *VAc*. Im Falle von Niederschlagsbildung erwies es sich als wichtig, so langsam zu titrieren, daß am Endpunkt der Titration alles in Lösung gegangen war — sonst wurde ein zu niedriger HCl-Verbrauch gefunden. Nach Zugabe von 22 ml $\text{MeOH}-\text{CHCl}_3$, von 3 Tropfen 0,1proz. Thymol-

blaulösung in Methanol (frisch bereitet) und gegebenenfalls weiterem Röhren wurde mit 0,1*N*-HCl (in *MeOH*—*CHCl*₃) bis zum visuell bestimmten Endpunkt titriert (der Umschlag des Thymolblau fällt mit dem potentiometrischen Endpunkt zusammen).

Mit monomerem *DVA* und *VAc* ergaben sich nach dem oben beschriebenen Verfahren Doppelbindungsgehalte zwischen 99 und 99,5% der Theorie.

Ergebnisse der Bestimmung der anhängenden Doppelbindungen

Schließlich wurde noch der Doppelbindungsgehalt der beiden Proben **10** und **11** bestimmt, die durch Polymerisation von Ansätzen mit kleinem *DVA*-Gehalt zu höherem Umsatz erhalten worden waren. Dieser Doppelbindungsgehalt kann mit dem aus der Copolymerisations-

Tabelle 5. *Anhängende Doppelbindungen in den Anfangspolymeren*

Nr.	Gew% <i>DVA</i> in Monomerenmischung	Gew% <i>DVA</i> im Polymeren	Gew% <i>DVA</i> -Bausteine mit anhängender Doppelbindung	Bruchteil der <i>DVA</i> -Bausteine mit einer anhängenden Doppelbindung
1	21,0	33,8	26,0 ₅	0,77 ₁
2	21,15	34,4	26,2 ₅	0,76 ₃
3	35,75	50,9	38,6	0,75 ₈
4	48,7	63,4	47,6	0,75 ₁
5	49,0	63,6 *	47,6	0,74 ₈
Ausgangsmonomerkonzentration 95 Vol% (5 Vol% Chloroform)				
6	21,15	34,2 *	30,3	0,89
7	35,7	51,0 *	45,4	0,89

* Berechnet mit den *r*-Werten $r_1 = 0,99$ und $r_2 = 0,79$.

gleichung ohne Berücksichtigung der intramolekularen Cyclisierung berechneten Wert $1/p'$ verglichen werden. Unter der Annahme, daß die anhängenden Doppelbindungen im Polymeren mit der gleichen Geschwindigkeit reagieren wie diejenigen der monomeren Divinylverbindung erhält man:

$$\frac{1}{p'} = \frac{1}{m_0} \frac{2}{1 - b_1} b_1^{1/r_1} (1 - b_1^{1/r_1}) \quad (3)$$

mit p' = Molverhältnis *VAc*-Bausteine zu *DVA*-Bausteinen mit einer anhängenden Doppelbindung im Copolymeren,

m_0 = Anfangsmolverhältnis *VAc* zu *DVA* im Monomergemisch,

b_1 = nicht umgesetzter Bruchteil an *VAc* bei Probennahme.

Zum Vergleich mit $1/p'$ müssen die experimentellen Werte noch um den durch Übertragungsreaktionen mit *VAc* und *DVA* bedingten Doppelbindungsgehalt verringert werden, was eine Korrektur von etwa — 4% ausmacht; d. h. die experimentellen Werte liegen bei etwa 80% der berechneten.

Tabelle 6. *Anhängende Doppelbindungen in den bei höherem Umsatz erhaltenen Copolymeren*

Nr.	m_0	b_1	Mole Doppelbindungen/Mol <i>VAc</i> $1/p'$	
			im Polymeren experimentell	berechnet mit $r_1 = 0,99$ $r_1 = 0,89$
10	229,8	0,752	$5,49 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$ $7,0 \cdot 10^{-3}$
11	229,8	0,684	$5,11 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$ $6,3 \cdot 10^{-3}$

Diskussion

Als klares Ergebnis sei festgehalten, daß der Umsatz der anhängenden Doppelbindungen viel größer ist als nach dem Copolymerisationsschema erwartet werden sollte. Das ist besonders auffällig bei den Anfangspolymeren mit hohem Divinyladipatgehalt, die mit Aceton als Verdünnungsmittel hergestellt wurden (**1** bis **4**); hier wird etwa dreißigmal soviel an anhängenden Doppelbindungen verbraucht als bei einem r -Wert von Eins für die anhängenden Doppelbindungen zu erwarten wäre. Bei den Ansätzen mit geringem Chloroformzusatz (**6** und **7**) ist es nur mehr das Fünfzehnfache; bei den beiden zu höherem Umsatz polymerisierten Ansätzen mit kleinem Divinyladipatgehalt und Aceton als Verdünnungsmittel etwa das Zweifache.

Der hohe Umsatz der anhängenden Doppelbindungen führt aber nicht zur Gelbildung, obgleich die kritische Vernetzungskonzentration für Gelbildung nach *Flory*² auch mit r gleich Eins schon um ein vielfaches überschritten worden wäre; am wenigsten bei den Versuchen **10** und **11** (etwa das Zwei- bis Dreifache), am höchsten bei **4** und **7** (etwa das Zehn- bis Fünfzehnfache); es sind das nur orientierende Werte, da die Primärkettenlänge der Polymeren nur geschätzt werden kann. Für die Versuche **1**, **2**, **10** und **11** werden die Verhältnisse anschaulich in Abb. 2 dargestellt.

Daß aber, wenn auch geringer als erwartet, intermolekulare Vernetzung eintritt, zeigt ein Versuch der unter den gleichen Bedingungen wie **10** und **11**, jedoch mit 1,89 Gew% Divinyladipat ausgeführt wurde; hier war nach einer Polymerisationsdauer von 13 Stdn. Gelbildung

eingetreten, während bei **10** (mit 0,992 Gew% Divinyladipat) nach der gleichen Zeit 25% lösliches Polymeres gebildet worden waren.

Der hohe Umsatz der anhängenden Doppelbindungen des Polymeren kann nur auf eine intramolekulare Cyclisierungsreaktion zurückgeführt werden, die zu Strukturelementen

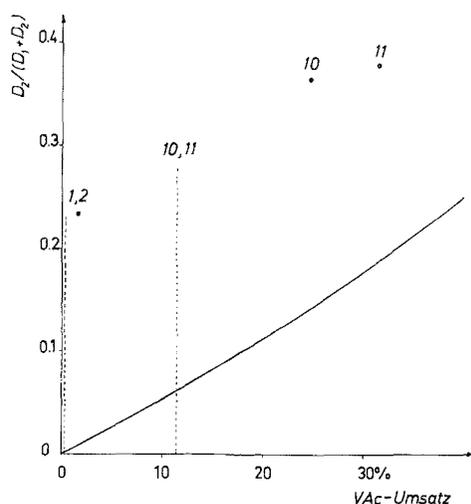
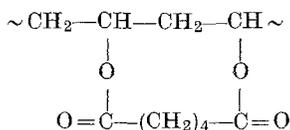
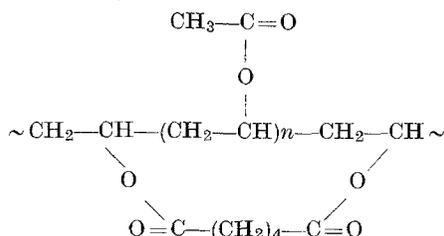


Abb. 2. Gehalt der Polymeren an doppelt gebundenen Divinylbausteinen. D_1, D_2 Menge an einfach bzw. doppelt gebundenen Divinylbausteinen. Die ausgezogene Kurve wurde berechnet für gleiche Reaktionsfähigkeit aller Doppelbindungen. Die senkrecht gestrichelten Linien zeigen die kritischen Gelbildungsumsätze nach Flory für $P_w = 1000$. (C) Tatsächliche Umsätze und D_2 -Gehalte der löslichen Copolymeren

führt. In geringerem Maße werden auch größere Ringe, die Vinylacetatbausteine enthalten,



auftreten, doch wird ihre Bildung mit wachsendem n immer unwahrscheinlicher.

Ein Vergleich der Doppelbindungsgehalte der aus Ansätzen mit einer Monomerkonzentration von 95 und 50 Vol% erhaltenen Anfangspolymeren (6 und 7, bzw. 1—4) zeigt, daß der durch Cyclisierung verbrauchte Anteil der anhängenden Doppelbindungen mit wachsender Verdünnung zunimmt.

Einen hohen Anteil an intramolekularer Cyclisierung fanden schon *Soper, Haward* und *White*⁸ bei der Copolymerisation von Styrol und p-Divinylbenzol in Toluol und Cyclohexan bei 95 °C. In den bei kleinem Umsatz erhaltenen Copolymeren waren von den enthaltenen Divinylbenzolgruppen 30% (Polymerisationsansatz mit 85 Vol% Toluol), bzw. 45% (Polymerisationsansatz mit 90% Cyclohexan) zur intramolekularen Ringbildung verbraucht. Wegen des starrereren Baues des p-Divinylbenzolkörpers werden die Ringe dort größer sein; *Haward* gibt mittlere Ringgrößen von 7 bis 16 Monomereinheiten an. Die Unterschiede im Ausmaß der Ringbildung können zum Teil auf die verschiedene Verdünnung bei der Polymerisation zurückgeführt werden.

Im Gegensatz zu der großen Cyclisierungstendenz ist die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen anhängenden Doppelbindungen und einer fremden Radikalkette viel geringer als diejenige einer Vinylacetat- oder Divinyladipatdoppelbindung. Unter der Voraussetzung, daß man bei den Geschwindigkeitskonstanten der Wachstumsreaktion nicht zwischen verschiedenen Radikalketten zu unterscheiden braucht (weil entweder die Geschwindigkeitskonstanten für sämtliche wachsende Ketten gleich sind, oder die Unterschiede für genügend kleine Konzentration eines der beiden Monomeren vernachlässigt werden können), läßt sich das vorliegende Copolymerisationssystem durch zwei r -Werte charakterisieren, r für die monomere Divinylverbindung und r' für die anhängenden Doppelbindungen. Entsprechend der gleichen Reaktionsgeschwindigkeit der Doppelbindungen in der Mono- und Divinylverbindung ist r gleich Eins, während r' gemäß der herabgesetzten Reaktionsgeschwindigkeit der anhängenden Doppelbindungen einen Wert größer als Eins annimmt. Mit diesen r -Werten kann für die Bildung der Vernetzungsstellen (die mit beiden Doppelbindungen eingebauten Divinylbausteine) ein geschlossener Ausdruck angegeben werden

$$\frac{D_2}{D_0} = 1 + \frac{1}{2r' - 1} (b_1)^2 - \frac{2r'}{2r' - 1} (b_1)^{1/r'} \quad (4)$$

D_2/D_0 ist der Bruchteil der doppelt gebundenen Divinylbausteine,
 D_0 die Anfangsmenge der Divinylverbindung,
 b_1 der nicht umgesetzte Bruchteil der Monovinylverbindung.

Damit ergibt sich für den kritischen Gelbildungsumsatz nach *Flory* ($1 - b_k$) ohne Berücksichtigung der Cyclisierung:

$$2 \left[1 + \frac{1}{2r' - 1} (b_k)^2 - \frac{2r'}{2r' - 1} (b_k)^{1/r'} \right] \frac{1}{m_0} \frac{1}{(1 - b_k)} \bar{P}_w = 1 \quad (5)$$

b_k nicht umgesetzter Bruchteil der Monovinylverbindung bei beginnender Gelbildung,

m_0 Anfangswert des Molverhältnisses Mono- zu Divinylverbindung,

\bar{P}_w Gewichtsmittel des Polymerisationsgrades ohne Vernetzung.

Für den schon erwähnten Versuch mit $m_0 = 121$, wo bei etwa 25% Umsatz Gelbildung eintrat, müßte bei $\bar{P}_w \sim 1000$ der r' -Wert etwa 4 betragen, um (5) zu befriedigen.

Bei Versuch 4 mit dem höchsten Gehalt an Divinyladipat benötigt man einen etwa doppelt so hohen r' -Wert, um das Ausbleiben einer Vernetzung bei dem beobachteten Umsatz erklären zu können. Die herabgesetzte Reaktionsgeschwindigkeit der anhängenden Doppelbindungen ist in jedem Fall der ausschlaggebende Effekt; daneben spielt die Cyclisierung nur die Rolle einer Korrekturgröße [die Ringbildung in den Primärmolekülen kann in dem oben angegebenen Schema durch Einführung eines Faktors f , der den Bruchteil der nicht durch Cyclisierung verbrauchten anhängenden Doppelbindungen angibt, auf der rechten Seite von Gl. (4) bzw. der linken Seite von Gl. (5) quantitativ berücksichtigt werden].

Auch eine zusätzliche Cyclisierung im Zuge der Bildung von intermolekularen Vernetzungsstellen, wie sie von *Soper*, *Haward* und *White*⁸ im System Styrol—p-Divinylbenzol gefunden wurde, ist bei mäßigen Umsätzen für die Geschwindigkeit der Bildung von Vernetzungsstellen von untergeordneter Bedeutung. Sie führt allerdings dazu, daß die Geschwindigkeit des Verbrauchs der anhängenden Doppelbindungen größer ist als die der Bildung von intermolekularen Vernetzungsstellen. Die experimentell bestimmten Doppelbindungsgehalte der durch Reaktion zu größerem Umsatz erhaltenen Polymeren 10 und 11 weisen in diese Richtung.

Im übrigen besteht gute Übereinstimmung mit den schon erwähnten Ergebnissen von *Minnema* und *Staverman*³ an der Methylmethacrylatvernetzung. Die Vernetzung in ihren Systemen mit kleinem Divinylgehalt ($m_0 \gg 1$) läßt sich nach dem hier angewandten Schema darstellen durch

$$\frac{D_2, \text{inter}}{D_0} = f \cdot \left[1 + \frac{r_1}{2r' - r_1} (b_1)^{2/r_1} - \frac{2r'}{2r' - r_1} (b_1)^{1/r'} \right] \quad (6)$$

mit $r_1 = 0,6$ ($D_{2, \text{inter}}$ ist die Menge der intermolekularen Vernetzungsstellen). Auch hier muß $r' \gg r_1$ angenommen werden, um die beobachteten Gelpunkte erklären zu können.

Literatur

- ¹ *Ch. Walling*, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 441 (1945).
- ² *P. J. Flory*, Principles of Polymer Chemistry, S. 391. Ithaca, N. Y.: Cornell University Press. 1953.
- ³ *L. Minnema* und *A. J. Staverman*, J. Polymer Sci. **29**, 281 (1958).
- ⁴ *J. W. Breitenbach* und *F. M. Ollram*, Mh. Chem. **105**, 441 (1974).
- ⁵ *H. Schlenk* und *J. L. Gellerman*, Anal. Chem. **32**, 1412 (1960).
- ⁶ *M. Fineman* und *S. D. Ross*, J. Polymer Sci. **5**, 267 (1950).
- ⁷ *Mihir Nath Das*, Anal. Chem. **26**, 1086 (1954).
- ⁸ *B. Soper*, *R. N. Haward* und *E. F. T. White*, J. Polymer Sci. Pt. A-1 **10**, 2545 (1972).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. J. W. Breitenbach
Institut für Physikalische Chemie
Universität Wien
Währinger Straße 42
A-1090 Wien
Österreich