

Beitrag zum Studium der radikalischen Polymerisation in Anwesenheit von Polymeren

J. BARTOŇ, I. CAPEK, G. SAMCOVÁ und V. JURANIČOVÁ

*Institut für Polymere des Zentrums für Chemische Forschung
der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, 842 36 Bratislava*

Eingegangen am 26. August 1981

Zur Publikation angenommen am 2. Februar 1982

In dieser Arbeit wurde der Einfluß des zugesetzten Polymeren auf die Kinetik der radikalischen Polymerisation des ungesättigten Monomeren studiert. Es wurde festgestellt, daß die Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit des Methylmethacrylats in Anwesenheit von Polymethylmethacrylat ($M_v = 61\,000\text{ g mol}^{-1}$) durch Zusatz eines geeigneten Lösungsmittels (Benzen, Cyclohexanon, Acetonitril) eliminiert werden kann. Der negative kinetische Effekt des zugesetzten Polymeren in das Polymerisationssystem kann sogar geregelt werden falls das zugesetzte Polymer ein Bestandteil des Startsystems der Polymerisation ist. Ein Zusatz des Copolymeren von Styren mit Maleinsäureanhydrid (SMAN) in Anwesenheit von *N,N*-Dimethylanilin (DMA) beschleunigt die photoinitierte Polymerisation des Styrens. Die Polymerisationsbeschleunigung wird durch die Bildung der radikalischen Produkte in konsekutiven Reaktionen des durch DMA und Struktureinheiten des Maleinsäureanhydrids in dem SMAN-Copolymeren gebildeten Komplexes im angeregten Zustand verursacht. Dagegen nimmt bei der photoinitierten Polymerisation des Methylmethacrylats in Anwesenheit von DMA- und SMAN-Copolymeren die Polymerisationsgeschwindigkeit des Methylmethacrylats bei wachsender Konzentration des SMAN-Copolymeren im Reaktionssystem ab. Die Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit ist bedingt durch die Konkurrenzkomplexierung des DMA mit den Struktureinheiten des Maleinsäureanhydrids in dem SMAN-Copolymeren, wodurch die Bildung des Komplexes des Methylmethacrylats mit DMA unterdrückt ist. Dieser Komplex ist im angeregten Zustand ein wirksamerer Photoinitiator der Polymerisation als der Komplex des DMA mit den Struktureinheiten des Maleinsäureanhydrids in dem SMAN-Copolymeren.

Influence of the added polymer on kinetics of the radical polymerization of unsaturated monomer has been studied in the present paper. It was found that the decrease of the rate of polymerization of methyl methacrylate in the presence of poly(methyl methacrylate) ($M_v = 61\,000\text{ g mol}^{-1}$) can be eliminated by the admixture of the suitable solvent (benzene, cyclohexanone, acetonitril).

trile). The negative kinetic effect of the added polymer in the polymerizing system can be regulated even in case when it was a component of the initiation system of polymerization. The admixture of the copolymer of styrene with maleic anhydride (SMAN) in the presence of *N,N*-dimethylaniline (DMA) raises the rate of photoinitiated polymerization of styrene. The rise of the polymerization rate is given by the formation of the radical products in the successive reactions of exciplex formed by DMA with the structural units of maleic anhydride in copolymer SMAN. On the other hand, in case of photoinitiated polymerization of methyl methacrylate in the presence of DMA and copolymer SMAN the decrease of the rate of polymerization of methyl methacrylate occurs at the rise of the concentration of copolymer SMAN in the reaction system. The decrease of the polymerization rate is caused by the competing complexation of DMA with maleate anhydride structural units of copolymer SMAN, lowering the formation of exciplex of methyl methacrylate with DMA which is more effective photoinitiator of polymerization than exciplex DMA with maleic anhydride structural units of SMAN copolymer.

В работе изучается влияние прибавок полимера на кинетику радикальной полимеризации непредельного мономера. Обнаружено, что понижение скорости полимеризации метилметакрилата в присутствии полиметилметакрилата ($M_n = 61\,000 \text{ г моль}^{-1}$) можно компенсировать прибавлением подходящего растворителя (бензол, циклогексанон, ацетонитрил). Отрицательным кинетическим эффектом прибавляемого полимера в реакции полимеризации можно управлять и в том случае, когда этот полимер является компонентом иницирующей системы реакции полимеризации. Прибавка сополимера стирола с малеиновым ангидридом (СМАН) в присутствии *N,N*-диметиланилина (ДМА) увеличивает скорость фотоиницируемой полимеризации стирола. Нарастание скорости полимеризации является следствием образования радикальных продуктов, возникающих при реакциях комплекса, образуемого ДМА со структурными единицами малеинового ангидрида в сополимере СМАН. Наоборот, в случае фотоиницируемой полимеризации метилметакрилата присутствие ДМА и сополимера СМАН приводит к понижению скорости полимеризации метилметакрилата при повышении концентрации сополимера СМАН в реакционной системе. Снижение скорости полимеризации вызвано конкурирующей реакцией комплексообразования ДМА с малеинангидридными структурными единицами сополимера СМАН, которая ведет к замедлению образования комплекса метилметакрилата с ДМА, который является более активным фотоинициатором полимеризации, чем комплекс ДМА с малеинангидридными структурными единицами сополимера СМАН.

Zu Beginn der fünfziger Jahre haben *Melville* und *Watson* [1] festgestellt, daß Polymethylmethacrylat die Polymerisation von Methylmethacrylat initiiert. Die

Geschwindigkeit der Polymerisation von Methylmethacrylat war von der Konzentration des Polymethylmethacrylats abhängig und die Inhibitionswirkungen der typischen Inhibitoren ermöglichten einen Schluß über den Radikalmechanismus dieser Polymerisation zu ziehen. Zur Aufklärung dieses interessanten Falls der Polymerisation wurde ein Replikmechanismus vorgeschlagen [2], nachdem eine spezifische Anordnung des Monomeren entlang der Kette des Polymeren der Polymerisation vorangeht. Die Orientierung des Monomeren ist als eine notwendige Bedingung für das Initiieren der Polymerisation anzusehen. Außerdem begünstigt die Orientierung des Monomeren die Wachstumsreaktion durch den Zip-Mechanismus. Die Vorstellung der Replik-, Matrix-, oder Templatpolymerisation wurde bei der Polymerisation verschiedener Monomeren mit Polymeren, die einer Interaktion fähig sind, angewandt [3—14]. Die Wechselwirkung zwischen einem polymeren Substrat (Templat, Matrix) und einem Monomeren ist eine notwendige Voraussetzung für die Templatpolymerisation, die durch eine hohe Polymerisationsgeschwindigkeit, niedrigere Aktivierungsenergie und hohe Molmasse des Templatpolymeren zu charakterisieren ist.

Bartoň und *Vašková* [15] versuchten, die Donor-Akzeptor-Interaktion auf die Templatpolymerisation von Styren anzuwenden. Das Copolymer des Styrens mit Maleinsäureanhydrid wurde als Templat benutzt. Es hat sich aber herausgestellt, daß kein kinetischer Templateffekt in diesem System erscheint, was einem relativ niedrigen Grad der Komplexbildung des Styrens mit Maleinsäureanhydridstruktureinheiten des Styren-Maleinsäureanhydrid-(SMA_n)-Copolymeren in der Aceton- oder Tetrahydrofuranlösung zugeschrieben wurde. Der beobachtete [15] Rückgang der in Anwesenheit von Templat durchgeführten und durch 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) initiierten Polymerisation von Styren bestätigte die bekannte Tatsache, daß ein Zusatz des Polymeren in das Polymerisationssystem auch eine Herabsetzung der Polymerisationsgeschwindigkeit verursachen kann [16—24]. In diesem Fall kann man von einem „negativen“ Templateffekt (zum Unterschied vom „positiven“ kinetischen Templateffekt) sprechen. Die Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit in Anwesenheit des Polymeren, welches dem Polymerisationssystem vor der Polymerisation zugesetzt wurde, kann durch die Verschlechterung der Bedingungen, die für die Löslichkeit der Makroradikale im Reaktionssystem maßgebend sind, erklärt werden. Eine Verminderung der Knäueldimensionen von Wachstumsradikalen hat nämlich eine Beschleunigung der Abbruchreaktionen und Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit zur Folge. Wenn ein Makroradikal des Polymeren 1 sich in einer Lösung des Polymeren 2 befindet, können sich Mikrophasen infolge thermodynamischer Unvereinbarkeit bilden. Die Konzentration der Makroradikale ist inhomogen im Raume, was eine Beschleunigung der bimolekularen Abbruchreaktion zur Folge hat [24]. Eine Beschleunigung der Abbruchreaktion der Makroradikale wird, auch wenn das Wachstumsradikal und das zugesetzte Polymer thermodynamisch ver-

träglich sind, sichtbar, d. i. wenn sie gleiche chemische und physikalische Struktur (Taktizität) aufweisen. Man kann erwarten, daß die bimolekulare Abbruchreaktion von Makroradikalen infolge der Interpenetration von makromolekularen Ketten wahrscheinlicher sein wird. Es geht aus diesen Tatsachen hervor, daß im Fall relativ kleiner Templateffekte die negative kinetische Wirkung des zugesetzten Polymeren (Templats) den positiven kinetischen Templateffekt vollständig überdecken kann, was sich durch eine Herabsetzung der Polymerisationsgeschwindigkeit bemerkbar macht.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Beurteilung der Regelungs- oder Beseitigungsmöglichkeit des kinetischen Effekts des Polymeren, das dem Reaktionssystem bei der radikalischen Polymerisation der ungesättigten Monomeren zugesetzt worden ist.

Experimenteller Teil

Methylmethacrylat und Styren wurden in üblicher Weise gereinigt [25]. Die Reinigung des Acetons und Dimethylanilins (DMA) wurde in früherer Mitteilung beschrieben [26]. Benzen und Acetonitril wurden bei Normaldruck destilliert und Cyclohexanon wurde nach der in Publikation [27] beschriebenen Art und Weise gereinigt.

Polymethylmethacrylat wurde durch eine Blockpolymerisation des Methylmethacrylats mit Hilfe des 2,2'-Azobis(2-methylpropionitrils) (AMPN) bei 60°C hergestellt. Die Viskositätsmolmasse des Polymethylmethacrylats war 61 000 g mol⁻¹. Das Copolymer des Styrens mit Maleinsäureanhydrid wurde durch eine photoinitierte Copolymerisation des Styrens mit Maleinsäureanhydrid in Anwesenheit von Aceton zubereitet [26].

Der Verlauf der Polymerisation der Monomeren in Anwesenheit des zugesetzten Polymeren wurde gravimetrisch und dilatometrisch verfolgt. Der Verlauf der Konversionskurven der Lösungspolymerisationen war vollständig linear bis zu Konversionen ungefähr von 5—8 Masse %. Die Inhibitionsperioden waren kürzer als 4 min. Eine mäßige Abweichung der Konversionskurven von der Linearität (Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit mit der Zeit) erschien bei der Blockpolymerisation des Methylmethacrylats ungefähr von 4%-iger Konversion aufwärts. In Anwesenheit des zugesetzten Polymethylmethacrylats (3 Masse % bezogen auf das Reaktionsgemisch) ist eine Abnahme der Geschwindigkeit der Blockpolymerisation des Methylmethacrylats bis zu höheren Konversionen (etwa 8%) zu beobachten. Das Verhältnis $k_p^2/2k_t$ des Quadrates der Geschwindigkeitskonstanten der Wachstumsreaktion k_p und Abbruchreaktion k_t wurde durch die Inhibitionsmethode bestimmt. Dabei wurde das Koelsche Radikal angewandt. Dieses Radikal spendete Dr. M. Arnold von der Technischen Hochschule „Carl Schorlemmer“, Merseburg (DDR). Bei der Bestimmung des Verhältnisses $k_p/2k_t$ wurde die Methode des rotierenden Sektors und die in Mitteilung [28] beschriebene Arbeitsweise benutzt.

Ergebnisse und Diskussion

Durch Zugabe eines guten Lösungsmittels für den zugesetzten Polymeren kann man den Rückgang der Polymerisationsgeschwindigkeit entweder teilweise oder

auch vollständig verhindern. Auch der Zusatz eines thermodynamisch unvorteilhaften Lösungsmittels des Polymeren in das Reaktionssystem hat ähnliche Wirkung wie es durch das Studium der Polymerisationskinetik des Methylmethacrylats dokumentiert ist (Abb. 1). Also die Anwendung von zwei thermodynamisch unterschiedlichen Lösungsmitteln bezogen auf den Polymeren und seine Wachstumsradikale führt zum gleichen Ergebnis, nämlich zur Verhinderung des negativen kinetischen Effekts des zugesetzten Polymeren auf die Polymerisationsgeschwindigkeit des Monomeren. Der Zusatz eines guten Lösungsmittels (Benzen, Cyclohexanon) neutralisiert die Wirkung des zugegebenen Polymeren auf die Knäueldimensionen der Wachstumsradikale, so daß sich ein System mit Polymeren wie ein System ohne Polymeren verhält. Der Zusatz eines thermodynamisch ungeeigneten Lösungsmittels (Acetonitril) verursacht eine Zusammenballung der Knäuel des Polymeren und des Wachstumsradikals. Wenn die Wirkung eines solchen Lösungsmittels auf die Größenverhältnisse der Knäuel von Wachstumsradikalen ausgeprägter als die Wirkung des zugegebenen Polymeren ist, tritt der Einfluß der Zugabe des Polymeren auf die Polymerisationskinetik nicht bedeutend zutage.

Es ergibt sich aus der Geschwindigkeitsbestimmung des Polymerisationsstartes mit der Inhibitionsmethode, daß eine Zugabe des Polymeren bei der Polymerisation in die Lösung die Geschwindigkeit des Initiierens nicht beeinflusst. Die

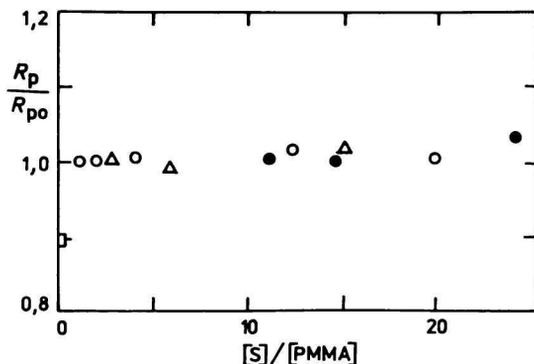


Abb. 1. Abhängigkeit des Quotienten der Polymerisationsgeschwindigkeit R_p/R_{p_0} bei der Methylmethacrylatpolymerisation in Anwesenheit (R_p) oder Abwesenheit (R_{p_0}) von Polymethylmethacrylat (3 Masse % bezogen auf das Reaktionsgemisch, $M_n = 61\,000\text{ g mol}^{-1}$) mit dem molaren Verhältnis des Lösungsmittels (S) und Polymethylmethacrylats (PMMA).

Die Verhältnisänderung $[S]/[PMMA]$ wurde durch die Änderung des Volumenverhältnisses des Lösungsmittels (S) zum Methylmethacrylat durchgeführt.

Initiator: 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (AMPN).

$[AMPN] = 2 \times 10^{-2}\text{ mol dm}^{-3}$ (40°C); $[AMPN] = 1 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ (60°C).

S: ○ Benzen (40°C); △ Cyclohexanon (60°C); ● Acetonitril (60°C);

□ ohne Lösungsmittel (40°C).

berechneten Werte der Verhältnisse $k_p^2/2k_t$, deuten einen geringfügigen Rückgang im System mit Polymeren an. Die mit der Methode des rotierenden Sektors erhaltenen Werte der Verhältnisse $k_p/2k_t$, sowie die Werte der Verhältnisse $k_p^2/2k_t$, wurden zur Berechnung der Werte der Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion k_p und Abbruchreaktion k_t in Anwesenheit und Abwesenheit des zugegebenen Polymeren (Tabelle 1) angewandt. Mit Rücksicht auf die Fehler der

Tabelle 1

Photoinitierte Polymerisation des Methylmethacrylats in Benzen in Anwesenheit oder Abwesenheit von Polymethylmethacrylat ($M_v = 61\,000\text{ g mol}^{-1}$)
 $[\text{MMA}] = 5,1\text{ mol dm}^{-3}$; $[\text{AMPN}] = 1 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$
 $\lambda = 365\text{ nm}$; $I_0 = 2,85 \times 10^{-6}\text{ mol } \gamma\text{ dm}^{-3}\text{ s}^{-1}$; Temperatur 30°C

	MMA-Benzen	MMA-PMMA-Benzen*
$\frac{R_i \cdot 10^6}{\text{mol dm}^{-3}\text{ s}^{-1}}$	5,0	5,0
$\frac{k_p^2/2k_t \cdot 10^3}{\text{mol}^{-1}\text{ dm}^3\text{ s}^{-1}}$	3,27	2,86
$k_p/2k_t \cdot 10^6$	6,7	6,5
$\frac{k_p}{\text{mol}^{-1}\text{ dm}^3\text{ s}^{-1}}$	488	454
$\frac{k_t \cdot 10^{-7}}{\text{mol}^{-1}\text{ dm}^3\text{ s}^{-1}}$	3,64	3,50

* 3 Masse % des PMMA bezogen auf die Mischung des MMA mit Benzen.

Bestimmung der Verhältnisse $k_p^2/2k_t$ und $k_p/2k_t$ können wir kleine Schwankungen der absoluten Werte der Geschwindigkeitskonstanten der Wachstums- und Abbruchreaktion als experimentelle Streuung betrachten. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit den Angaben, welche bei der Bestimmung der Polymerisationsgeschwindigkeit in Anwesenheit von Lösungsmitteln in Systemen mit oder ohne Polymeren erhalten wurden.

Ein Beispiel der Polymerisation in Anwesenheit von dem Polymeren, welches als eine Komponente des Startsystems wirksam ist, ist in Tabelle 2 angeführt. Bei der Polymerisation des Methylmethacrylats führt eine Zugabe vom Styren-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren zur Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit, was durch die kompetitive Komplexbildung des DMA mit den Struktureinheiten

Tabelle 2

Polymerisationsgeschwindigkeit des Methylmethacrylats (MMA) und des Styrens (S) in Anwesenheit vom äquimolaren Styren-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren (SMAN) und *N,N*-Dimethylanilin (DMA)

Lösungsmittel: Aceton; $I_0 = 8,48 \times 10^{-6} \text{ mol } \gamma \text{ dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$; $\lambda = 365 \text{ nm}$; Temperatur 30°C

$\frac{[\text{MMA}]}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{[\text{S}]}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{[\text{DMA}]}{\text{mol dm}^{-3}}$	$\frac{[\text{SMAN}] \cdot 10^{-1}}{\text{g dm}^{-3}}$	Konversion Masse % h^{-1}
3,0		0,01		5,0
3,0		0,01	0,77	4,5
3,0		0,01	1,54	4,0
3,0				1,0
3,0			0,77	0,0
	3,0			0,0
	3,0	0,01		0,0
	3,0		0,77	0,0*
	3,0	0,01	0,77	1,2
	3,0	0,01	1,54	2,0

* In der Mitteilung [15] ist der Wert von etwa 0,02%-iger Konversion für thermische (ohne Initiator) Styrenpolymerisation in Anwesenheit des SMAN-Copolymeren (16 g dm^{-3}) bei 60°C angegeben.

des SMAN-Copolymeren bedingt ist. Aus diesem Ergebnis geht hervor, daß der {DMA ... MMA} Komplex ein wirkungsvollerer Photoinitiator der MMA-Polymerisation als der Komplex des DMA mit Struktureinheiten des Maleinsäureanhydrids des Copolymeren SMAN ist. Deswegen sinkt die Polymerisationsgeschwindigkeit bei dem Rückgang der Konzentration des Komplexes {DMA ... MMA} im Reaktionssystem. Im Fall der Polymerisation des Styrens ist es umgekehrt, weil nur der {DMA ... SMAN} Komplex ein Photoinitiator ist. Deswegen steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit des Styrens in Anwesenheit des SMAN-Copolymeren.

Man kann so feststellen, daß der negative kinetische Effekt des zugesetzten Polymeren in unterschiedlicher Weise ausgeglichen werden kann. In der ersten Reihe ist es die Eliminationsmöglichkeit von Ursachen des negativen kinetischen Effekts des in das Reaktionssystem zugesetzten Polymeren durch die Zugabe eines Lösungsmittels. Wenn das zugesetzte Polymer eine Komponente des Startsystems ist, dann hat seine Anwesenheit im Reaktionssystem anstatt der Herabsetzung eine Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit zur Folge. Diese Beispiele des Einflusses des zugesetzten Polymeren auf die Polymerisationskinetik des Monomeren beweisen nicht nur die Kompliziertheit dieser Studien, aber sie deuten auch einige Möglichkeiten der kinetischen Regelung des Polymerisationsprozesses an.

Literatur

1. Melville, H. W. und Watson, W. F., *J. Polym. Sci.* 11, 299 (1953).
2. Szwarc, M., *J. Polym. Sci.* 13, 317 (1954).
3. Kargina, O. V., Kabanov, V. A. und Kargin, V. A., *J. Polym. Sci., Part C 22*, 339 (1968).
4. Buter, R., Tan, Y. Y. und Challa, G., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 11, 989 (1973).
5. Buter, R., Tan, Y. Y. und Challa, G., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 11, 1003 (1973).
6. Gons, J., Vorenkamp, F. J. und Challa, G., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 15, 3031 (1977).
7. Kabanov, V. A., Patrikeeva, T. I., Kargina, O. V. und Kargin, V. A., *J. Polym. Sci., Symposium No. 23*, 357 (1968).
8. Endo, T., Numazawa, R. und Okawara, M., *Makromol. Chem.* 146, 277 (1971).
9. Blumstein, A., Kakivaya, S. R., Shah, K. R. und Wilkins, D. J., *Polymer Preprints* 14, 784 (1973).
10. Paecht, M.–Horowitz, *Polymerization on Surfaces*, in *Polymerization of Organized Systems*. (Elias, H. G., Herausgeber.) *Midland Macromolecular Monographs*, Band 3, S. 89. Gordon and Breach, New York 1977.
11. Gons, J., Straatman, L. J. P. und Challa, G., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 16, 427 (1978).
12. Fujimori, K., *Makromol. Chem.* 180, 1743 (1979).
13. Takemoto, K., Inaki, Y. und Akahashi, M., *J. Macromol. Sci., Chem.* A13, 519 (1979).
14. Chapiro, A., *J. Chim. Phys.* 76, 1039 (1979).
15. Bartoň, J. und Vašková, V., *Makromol. Chem.* 181, 261 (1980).
16. Scanlon, J., *Trans. Faraday Soc.* 50, 756 (1954).
17. Ayrey, G. und Moore, G. C., *J. Polym. Sci.* 36, 71 (1959).
18. Locatelli, J. L. und Riess, G., *Angew. Makromol. Chem.* 27, 201 (1972).
19. Locatelli, J. L. und Riess, G., *Angew. Makromol. Chem.* 28, 161 (1973).
20. Locatelli, J. L. und Riess, G., *Angew. Makromol. Chem.* 32, 101 (1973).
21. Locatelli, J. L. und Riess, G., *Angew. Makromol. Chem.* 32, 117 (1973).
22. Locatelli, J. L. und Riess, G., *Angew. Makromol. Chem.* 35, 57 (1974).
23. Ludwico, W. A. und Rosen, S. L., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 14, 2121 (1976).
24. Abuin, E. B., Lissi, E. A. und Marques, A., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 16, 3003 (1978).
25. Bartoň, J. und Mapunda-Vlčková, J., *Makromol. Chem.* 178, 513 (1977).
26. Bartoň, J., Capek, I., Arnold, M. und Rätzsch, M., *Makromol. Chem.* 181, 241 (1980).
27. Bartoň, J. und Hoang Trí Dung, *Chem. Zvesti* 27, 84 (1973).
28. Bartoň, J., Capek, I. und Hrdlovič, P., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 13, 2671 (1975).

Übersetzt von R. Domanský