

Zur Kenntnis des Vinylpivalats und seiner Polymeren

Von H. HOPFF und J. DOHANY

Herrn Prof. Dr. K. ZIEGLER zum 65. Geburtstag gewidmet

(Eingegangen am 15. August 1963)

ZUSAMMENFASSUNG:

Es wurde die Polymerisation des Vinylpivalats in Substanz, in Suspension und in wäßriger Emulsion studiert und dabei die Kinetik dieser Prozesse untersucht. Die Emulsionspolymerisation lieferte dabei niedrigere Polymerisationsgrade als die Suspensionspolymerisation, die Molekulargewichte bis zu $3,5 \cdot 10^6$ ergab. Das Polyvinylpivalat (PVP) ist gegenüber Polyvinylacetat durch Laugen schwer verseifbar. Das Suspensionspolymerisat ist nach dem Spritzgußverfahren auf farblose Formkörper mit guten mechanischen Eigenschaften verarbeitbar.

SUMMARY:

The polymerization of vinylpivalate in bulk, suspension and aqueous emulsion was studied and the kinetics of the reaction determined. The emulsion polymerization gives lower molecular weights than the suspension polymerization which gave molecular weights up to $3.5 \cdot 10^6$. The polyvinyl pivalate (PVP) is much more resistant to saponification than polyvinyl acetate. The product obtained by suspension polymerization can be injection-molded and gives samples with good mechanical qualities.

Einleitung

Während die Vinylester der niederen aliphatischen Carbonsäuren wie Vinylacetat, Vinylpropionat usw. schon seit langem bekannt sind und eingehend untersucht wurden, liegen über den Vinylester der Trimethylessigsäure (Vinylpivalat) nur sehr spärliche Literaturangaben vor. Die einzige wissenschaftliche Veröffentlichung stammt von Imoro und Mitarb.¹⁾, die die Copolymerisation von Vinylpivalat mit Vinylacetat näher untersuchten. Alle übrigen Veröffentlichungen über das Produkt sind in vier Patenten der Firma DuPont de Nemours & Co.²⁻⁵⁾ enthalten, die sowohl die Polymerisation wie die Copolymerisation dieses Produktes beschreiben. Eine genauere Untersuchung der Polymerisation des Vinylpivalats scheint wegen der seinerzeitigen schweren Zugänglichkeit der Pivalinsäure nicht durchgeführt worden zu sein.

Durch die Arbeiten von KOCH und HUISKEN⁶⁾ ist die Pivalinsäure durch die Oxosynthese aus Isobutylen und Kohlenoxyd neuerdings leicht zugänglich geworden. Für ihre Überführung in den Vinylester sind mehrere Verfahren vorgeschlagen worden. CORNTHWEIT und Mitarb.³⁾ (DuPont) haben seine Herstellung durch Vinylierung von Pivalinsäure in der Dampfphase beschrieben, wobei als Katalysator Zinkpivalat auf Aktivkohle benutzt wurde. Die Reaktion wurde bei 240–280 °C durchgeführt und lieferte eine Ausbeute von 93,8 %. Nach unseren Erfahrungen ist Zinkacetat dem Zinkpivalat insofern überlegen, als es wesentlich höhere Umsätze liefert. Das Zinkacetat geht während der Umsetzung in Zinkpivalat über. Nach dem Franz. Patent Nr. 963 243 (Brit. Pat. Nr. 654 471) der Firma B. F. Goodrich & Co. können auch die Silikate von Zink, Cadmium und Quecksilber als Katalysatoren bei Temperaturen von 200 bis 400 °C benutzt werden. Die Vinylierung in flüssiger Phase nach dem Brit. Patent Nr. 395 478 der I.G. Farbenindustrie hat nach CORNTHWEIT (US. Pat. Nr. 2 381 338) versagt.

Für die laboratoriumsmäßige Herstellung ist das von ADELMANN⁷⁾ angegebene Verfahren der Umvinylierung der Pivalinsäure mit Vinylacetat in Gegenwart von Quecksilberacetat gut geeignet. Die Reaktion muß bei mäßigen Temperaturen durchgeführt werden, um die Bildung des Äthylidendiästers zurückzudrängen. Vinylpivalat kann nach SLADKOV und PETROV⁸⁾ auch durch Umsetzung von Paraldehyd mit Pivalinsäureanhydrid in Gegenwart eines Enolisierungsmittels mit 86-proz. Ausbeute erhalten werden.

Experimenteller Teil

1. Darstellung des Vinylpivalats

3900 g (45,3 Mol) frisch dest. Vinylacetat werden mit 15 g Quecksilberacetat versetzt. Unter starkem Rühren wird 1 ml 20-proz. Oleum hinzugefügt. Sobald sich eine klare, gelbliche Lösung gebildet hat, werden dem Reaktionsgemisch 711 g (6,96 Mol) Pivalinsäure und 0,1 g Cu-pulver hinzugegeben. Die homogene Lösung läßt man bei 30 °C 7 Tage stehen. Hierauf wird mit gesättigter Sodalösung neutralisiert, mit Wasser gewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das überschüssige Vinylacetat wird bei ca. 110 Torr und 30 °C abdestilliert (ca. 3000 ml). Anschließend wird das Gemisch in einer 1200 mm hohen, mit RASCHIGringen gefüllten Kolonne fraktioniert. Das Vinylpivalat destilliert bei 53 °C/75 Torr (n_D^{25} : 1,4035; n_D^{20} : 1,4059; D_4^{20} : 0,863). Ausbeute: 615 g = 68,8 % d. Th. Die Reinheit der Produkte wurde durch gaschromatographische Analyse kontrolliert.

2. Polymerisation des Vinylpivalats

Nach dem US.-Patent Nr. 2 381 338 und dem Brit. Patent Nr. 572 910 (DuPont) läßt sich Vinylpivalat in Masse und in Suspension radikalisch polymerisieren. Die Copolymeri-

sation mit Vinylchlorid, Vinylacetat, Methylmethacrylat, Vinylidenchlorid und anderen Monomeren ist auch in dem Brit. Patent Nr. 562914 (DuPont) beansprucht. Die Copolymerisation mit Äthylen ist in dem DuPont-Patent Nr. 2473996 erwähnt. Über die Emulsionspolymerisation bestehen bisher noch keine Veröffentlichungen. Bei unseren eigenen Versuchen haben wir nun sämtliche Polymerisationsmethoden vergleichend untersucht und dabei die Kinetik der Polymerisationsreaktion in die Untersuchung einbezogen.

a) Substanzpolymerisation:

Zunächst wurde die Kinetik der Polymerisation des Vinylpivalats in Reagenzglasversuchen untersucht. Das Ergebnis dieser Untersuchungen besagt, daß Vinylpivalat nach einem ähnlichen Schema polymerisiert wie Styrol; d. h. es wurde eine genaue Proportionalität der Polymerisationsgeschwindigkeit mit der Wurzel aus der Beschleunigerkonzentration festgestellt (Abb. 1).

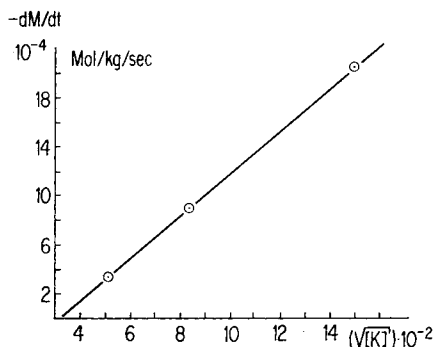


Abb. 1. Polymerisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Wurzel der Konzentration des Beschleunigers

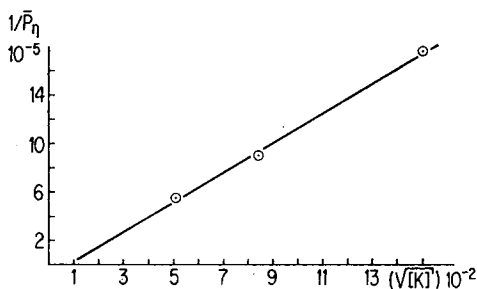


Abb. 2. Reziproker Polymerisationsgrad in Abhängigkeit von der Wurzel der Beschleunigerkonzentration

In völliger Analogie dazu fanden wir auch eine lineare Beziehung zwischen reziprokem Wert der Viskositätszahl und der Wurzel aus der Beschleunigerkonzentration (Abb. 2).

Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist nur bis zu ca. 20-proz. Umsatz eine Reaktion erster Ordnung, bezogen auf die Monomerenkonzentration. Es zeigte sich, daß bei Vinylpivalat die Polymerisationsgeschwindigkeit vom Anfang bis zu hohen Umsätzen konstant ist, was vermutlich auf die Diffusion des Monomeren an die wachsenden Polymerradikale zurückzuführen ist. Im Laufe unserer Versuche konnten wir keinen Gel- oder TROMMSDORFF-Effekt beobachten. Die Zeit/Umsatzkurven bei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen zeigt Abb. 3.

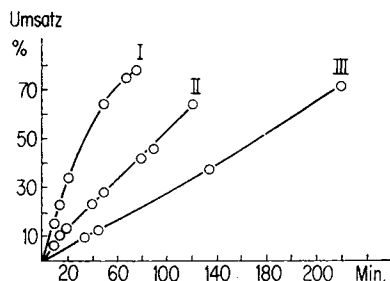


Abb. 3. Zeit-Umsatzkurven dreier Ansätze der Substanzpolymerisation von Vinylpivalat
Katalysator: Dibenzoylperoxyd (DBPO); Temperatur: 60 °C

Kurve I: $22,6 \cdot 10^{-3}$ Mol/kg (DBPO); Kurve II: $7,11 \cdot 10^{-3}$ Mol/kg (DBPO);

Kurve III: $2,62 \cdot 10^{-3}$ Mol/kg (DBPO)

Im Gegensatz zu den verhältnismäßig weichen Polymerisationsprodukten des Vinylbutyrats ist das Masse- und Suspensionspolymerisat des Vinylpivalats hart und glasklar. Der Erweichungspunkt des Polyvinylpivalats (PVP) wurde zu 90 °C (KOFER-Bank) gegenüber 118 °C bei Plexiglas bestimmt. Beim Biegen der Formstücke aus PVP tritt Doppelbrechung infolge Orientierung auf, während Plexiglas bei der gleichen Behandlung amorph bleibt.

Für die Herstellung glasklarer Scheiben des Polyvinylpivalats bewährt sich das beim Methylmethacrylat benutzte Verfahren. Ein sirup-ähnliches Vorpolymerisat wird unter Zusatz von Dibenzoylperoxyd in Stickstoffatmosphäre zwischen Glasplatten bei 55 °C 7 Tage auspolymerisiert und zur Vervollständigung der Polymerisation noch 24 Stdn. auf 100 °C gehalten. Dabei erhält man blasenfreie Scheiben. Mit Azoisobuttersäuredinitril ließ sich die Blasenbildung in keinem Fall vermeiden.

b) Perlpolymerisation:

Die Perlpolymerisation konnte unter den im US.-Patent Nr. 2653145 beschriebenen Bedingungen bei einer Anfangstemperatur von 80 °C mit Polyvinylalkohol (Mowiol 70/88) als Schutzkolloid einwandfrei durchgeführt werden. Eine Agglomeration der Perlen war dabei nicht zu vermeiden. Wird die Polymerisationstemperatur nach 1 bis 2 Stdn. von 60 auf 80 °C erhöht, so hat das erhaltene Perlpolymerisat einen Polymerisationsgrad von 18'700–19'500, entsprechend einem Molekulargewicht von $2,40\text{--}2,50 \cdot 10^6$. Wird die Temperaturerhöhung von 60 auf 80 °C innerhalb $5\frac{1}{2}$ Stdn. durchgeführt, so wurde ein Polymerisationsgrad von 28'000, entsprechend einem Molekulargewicht von $3,58 \cdot 10^6$ erhalten. Die Produkte waren glasklar, frei von Monomeren, hart und erweichten auf der KOFLER-Bank bei 94–96 °C. Spritzgußversuche mit diesem Polymerisat bei 200–210 °C Zylindertemperatur ergaben Probestäbe mit Schlagbiegefestigkeiten von ca. 7,5 cmkg/cm² bis 27,1 cmkg/cm².

Die praktische Durchführung der Perlpolymerisation erfolgte nach folgender Vorschrift: 500 ml 1,5-proz. Mowiol-70/88-Lösung wird mit 250 g Vinylpivalat, in dem 0,118 g Dibenzoylperoxyd gelöst waren, verrührt und die Suspension in Stickstoffatmosphäre auf 60 °C erwärmt. Nach $5\frac{1}{2}$ Stdn. steigert man die Temperatur auf 80 °C und hält bei dieser Temperatur 22 Stdn. Die Perlgröße hängt von der Rührgeschwindigkeit und der Gefäßform ab. Das Polymerisat wird durch Absaugen und Waschen mit Wasser isoliert. Die Ausbeute beträgt 236 g, entsprechend 94,3 % des Monomeren.

c) Emulsionspolymerisation:

Die Emulsionspolymerisation des Vinylpivalats zeigte auffallenderweise niedrigere Polymerisationsgrade als die entsprechenden Masse- und Suspensionspolymerisate. Die Ursache dieser Erscheinung dürfte darin zu suchen sein, daß die Diffusion des Monomeren während der Polymerisation dermaßen erschwert ist, daß das Kettenwachstum durch Übertragungsreaktionen gestört ist. Ähnliche Erscheinungen wurden von BIER und KRÄMER^{9,10)} an Vinylchlorid beobachtet. Ferner wäre an die Behinderung der Diffusion der Radikale durch das von hydrophilen Kettenenden umgebene Latexteilchen zu denken¹¹⁾. Dies würde zu einem vorzeitigen Abbruch des Wachstums führen.

Die Emulsionspolymerisation von Vinylpivalat verläuft nach der quantitativen Theorie von SMITH und EWART¹²⁾, indem die Polymerisationsgeschwindigkeit von Beginn bis zum ca. 40-proz. Umsatz konstant bleibt. Die Beziehung Umsatz/Zeit gibt Abb. 4 wieder. Die Monomertröpfchen

sind dann verbraucht, und das in den Latexteilchen vorhandene Monomere polymerisiert nach der ersten Ordnung weiter. Bei 80-proz. Umsatz erfolgt Abbruch der Polymerisation, ähnlich wie bei Styrol⁹⁾, doch konnte auch hier kein Gel-Effekt beobachtet werden.

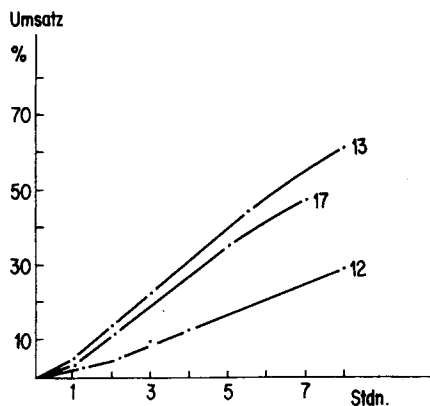


Abb. 4. Zeitabhängigkeit des Umsatzes bei der Emulsionspolymerisation bei Vinylpivalat

Als Emulgator wurde stets Amphoseife 18 (Natriumsalz der α -Hydroxy-octodecan-sulfosäure) verwendet. Der p_H -Wert wurde bei 3,5–4,5 gehalten und als Polymerisationskatalysator Ammonium- oder Kaliumpersulfat verwendet. Versuche mit Redoxsystemen wurden mit Persulfat-Bisulfit durchgeführt. Die Polymerisationstemperatur betrug meistens 30–60 °C bei einem Flottenverhältnis von Monomer/Wasser von 0,58. Die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von der Katalysatorkonzentration (Ammoniumpersulfat) geht aus Abb. 5 hervor. In Übereinstimmung mit der Gleichung von VAN DER HOFF¹¹⁾ finden wir eine lineare Beziehung zwischen den beiden Parametern.

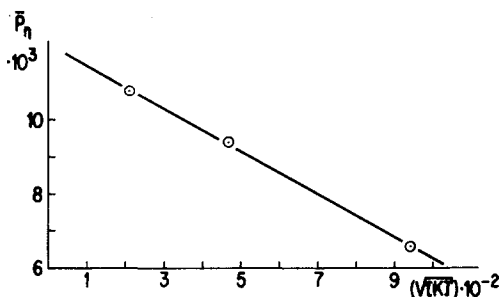


Abb. 5. Polymerisationsgrad in Abhängigkeit von der Konzentration des Katalysators $((NH_4)_2S_2O_8)$ in Wasser bei der Emulsionspolymerisation von Vinylpivalat bei 62 °C

Folgende zwei typische Rezepte sollen die Arbeitsweise illustrieren:

I. Ammoniumsulfat als Aktivator:

Zu einer Lösung von 0,005 g Ammoniumsulfat und 6,5 ml 15-proz. Amphoseifenlösung in 43,5 ml dest. Wasser werden 25 g Vinylpivalat hinzugegeben und in Stickstoffatmosphäre bei 60 °C unter Rühren 17 Stdn. polymerisiert. Die erhaltene Emulsion wird mit 10-proz. Aluminiumsulfatlösung gebrochen, filtriert, gewaschen und getrocknet.

II. Redoxsystem aus Kaliumpersulfat und Kaliummetabisulfit:

Eine Lösung von 0,052 g Kaliumpersulfat, 0,105 g Kaliummetabisulfit, 5 ml Amphoseife 18 (15-proz.) in 45 ml dest. Wasser wird mit 25 g Vinylpivalat bei einem p_H von 3,5 (mit Ameisensäure eingestellt) bei 40 °C unter Stickstoff 24 Stdn. polymerisiert und wie üblich aufgearbeitet. Die Viskositätszahl der Acetonlösung war 134 gegenüber 149 bei Versuch I. Der Erweichungspunkt lag bei 100 °C auf der KOFER-Bank.

Die Emulsion gab beim Eintrocknen keinen geschlossenen Film. Dagegen gab die Acetonlösung glasklare, harte Überzüge. Zusätze von Weichmachern (Diäthylphthalat) zur Emulsion gaben keine Verbesserung der Filmbildung. Dagegen führte die Copolymerisation mit Äthylacrylat zu klaren, durchsichtigen Filmen. Die angewandten Mischungsverhältnisse waren 13 bzw. 26 % Äthylacrylat. Der Erweichungspunkt des ersten Produktes lag bei 80–82 °C und der des zweiten bei 70 °C.

Die Copolymeren wurden nach folgender Vorschrift hergestellt:

In einer wäßrigen Lösung von 0,1 g Kaliumpersulfat, 0,05 g Natriumbisulfit, 5 ml Amphoseife 18 (15-proz.) in 45 ml Wasser wurden 22,5 g Vinylpivalat und 2,5 g Äthylacrylat 23 Stdn. bei 30 °C polymerisiert. Eine Probe dieser Emulsion trocknete auf der Glasplatte zu einem geschlossenen Film.

Für das Copolymere mit 25 % Äthylacrylat wurde ein Ansatz aus 0,1 g Kaliumpersulfat, 0,1 g Natriumbisulfit, 5 ml Amphoseife 18 in 45 ml Wasser, 20 g Vinylpivalat und 5 g Äthylacrylat benutzt. Die Polymerisation erfolgte unter Stickstoff 21 Stdn. bei 30 °C.

3. Eigenschaften des Polyvinylpivalats (PVP)

a) Löslichkeit:

PVP ist löslich in Aceton, Butanon, Äthylacetat, Benzol, Toluol usw. Es ist unlöslich in Wasser, Methanol und Hexan.

b) Verseifungsgeschwindigkeit:

PVP ergibt in siedender methanolischer Kalilauge erst nach $2\frac{1}{2}$ Stdn. eine 90-proz. Verseifung, während Polyvinylacetat bereits nach 20 Min. verseift ist. Polymethylmethacrylat wird nach $2\frac{1}{2}$ Stdn. nur zu 5 % verseift. Das monomere Vinylpivalat dagegen ist bedeutend langsamer verseifbar als monomeres Methylmethacrylat (Abb. 6).

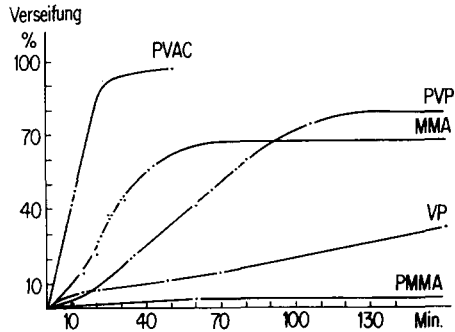


Abb. 6. Zeitabhängigkeit der Verseifung mit methanolischer Kalilauge

Die Monomeren wurden bei 30 °C verseift. Die Polymerisate wurden vorher in Dioxan gelöst und unter Rückfluß verseift. Abkürzungen: VP = Vinylpivalat; PVP = Polyvinylpivalat; PVAc = Polyvinylacetat; MMA = Methylmethacrylat; PMMA = Polymethylmethacrylat

c) Viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmung:

An Hand einer Fraktionierung eines Suspensionspolymerisats von PVP wurde das Gewichtsmittel $\bar{M}_w$ durch Lichtstreuung bestimmt:

Tab. 1. STAUDINGER-Index, Molekulargewicht und Polymerisationsgrad von vier Fraktionen PVP. Lösungsmittel: Aceton; Temperatur: 25 °C

Fraktion Nr.	$[\eta]$ (ml/g)	$\bar{M}_w$ aus Lichtstreuung ($\cdot 10^{-6}$)	$\bar{P}_w$ ($\cdot 10^{-3}$)
1	218,0	2,17	16,9
2	125,0	1,04	8,13
3	85,7	0,64	5,0
4	59,3	0,40	3,12

Daraus ergab sich für die Beziehung zwischen der Viskositätszahl und dem Molekulargewicht der Ausdruck

$$[\eta] = 0,288 \cdot 10^{-2} \cdot M_{\text{visk.}}^{0,77}$$

Nach der von ELIAS ausgearbeiteten Methode kann das Molekulargewicht auch mit den sog. Θ -Lösungsmittelgemischen bestimmt werden^{13,14}). Die Beziehung lautet für Θ -Lösungsmittelgemische beim Polyvinylpivalat:

$$[\eta] = 5,3 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,5} \text{ (ml/g)}$$

Wir haben nach der von ELIAS beschriebenen Methode drei Θ -Lösungsmittelgemische bestimmt:

- aus Butanon und Methanol; enthält 0,597 g Methanol/ml Lösung
- aus Benzol und Methanol; enthält 0,528 g Methanol/ml Lösung
- aus Aceton und Methanol; enthält 0,489 g Methanol/ml Lösung

Die mit diesen Lösungsmitteln erzielten Werte für das Molekulargewicht stimmen mit den Werten der Lichtstreuung befriedigend überein, wie Tab. 2 zeigt.

Tab. 2. STAUDINGER-Indices und Molekulargewichte des PVP in Θ -Lösungen und deren Vergleich mit den durch Lichtstreuung (LS) bestimmten Molekulargewichten $\bar{M}_w$ in Aceton

Probe Nr.	Θ -Gemisch LM/FM	Temp. (°C)	$[\eta]_{\Theta}$ (ml/g)	$\beta^*)$ (ml ² /g ²)	$\bar{M}_{visk.}$ (Θ -LM $\cdot 10^{-6}$)	$\bar{M}_w$ (LS $\cdot 10^{-6}$)
1	Butanon/Methanol	20	84	5537	2,547	2,22
2	Butanon/Methanol	20	100	12000	3,614	3,44
3	Benzol/Methanol	20	97	17880	3,396	3,44

*) β = Tangens der Funktion ($\eta_{sp}/c = f(c)$)

- ¹⁾ S. IMOTO u. Mitarb., *Kobunshi Kagaku* **14** (1957) 101.
- ²⁾ U.S.P. 2381338, DuPont de Nemours & Co., Erf.: W. R. CORNTHWEIT.
- ³⁾ E.P. 572910, DuPont de Nemours & Co.
- ⁴⁾ E.P. 572914, DuPont de Nemours & Co.
- ⁵⁾ U.S.P. 2473996, DuPont de Nemours & Co., Erf.: W. E. HANFORD u. Mitarb.
- ⁶⁾ D.B.P. 973077 (Zusatz zu D.B.P. 972291), Studienges. Kohle m.b.H., Erf.: H. KOCH und W. HUISKEN.
- ⁷⁾ R. L. ADELMANN, *J. org. Chemistry* **14** (1949) 1057.
- ⁸⁾ A. M. SLADKOV und G. S. PETROV, *Zhur. Obschchei Khim.* **24** (1954) 450.
- ⁹⁾ G. BIER und H. KRÄMER, *Makromolekulare Chem.* **18/19** (1956) 151.
- ¹⁰⁾ G. BIER und H. KRÄMER, *Kunststoffe* **40** (1956) 498.
- ¹¹⁾ B. M. E. VAN DER HOFF, *J. Polymer Sci.* **49** (1960) 260.
- ¹²⁾ W. V. SMITH und R. H. EWART, *J. chem. Physics* **16** (1948) 592.
- ¹³⁾ H. G. ELIAS, *Makromolekulare Chem.* **50** (1961) 1.
- ¹⁴⁾ H. G. ELIAS, *Makromolekulare Chem.* **54** (1962) 78.