

Über die Herstellung von Pfropfpolymerisaten mit Hilfe von Azonitrilgruppen

Von B. VOLLMERT und H. BOLTE

(Eingegangen am 7. September 1959)

ZUSAMMENFASSUNG:

Durch Reaktion eines OH-Gruppen enthaltenden Polymeren mit einer Carboxylgruppen enthaltenden Azonitrilverbindung wurden Polymere hergestellt, die Azogruppen in der Kette enthielten. In einem Monomeren gelöst und erwärmt, wirkt dieses Polymere als Initiator für eine neue Polymerisation, und es bilden sich die entsprechenden Pfropfpolymerisate, z. B. Polystyrolketten auf Polyacrylsäurebutylester.

Es wurde eine Verbindung, die polymerisierbare Vinylgruppen und Radikale liefernde Azogruppen in einem Molekül enthält, rein dargestellt: 2-Azo-bis[2-cyan-6,9-dioxa-undecen(10)-on(5)]. Durch Mischpolymerisation dieser Verbindung mit Vinyläthern erhält man direkt Azogruppen enthaltende Polymere, die zur Herstellung von Pfropfpolymerisaten geeignet sind.

SUMMARY:

By reaction of a polymer containing hydroxyl groups with an azo compound containing carboxyl groups there were synthesized polymers which contained azo groups in the polymer chain. Dissolved (swollen) and heated in a monomeric compound, this polymer acts as initiator for a new polymerization, and the corresponding graft polymers are formed.

There was synthesized a compound containing in one molecule polymerizable vinyl groups and radical-forming azo groups: 2-azo-bis[2-cyano-6,9-dioxa-undecene-(10)-one(5)]. By copolymerization of this compound with vinyl ethers there were obtained directly polymers which contained azo groups and which were suitable for preparing graft polymers.

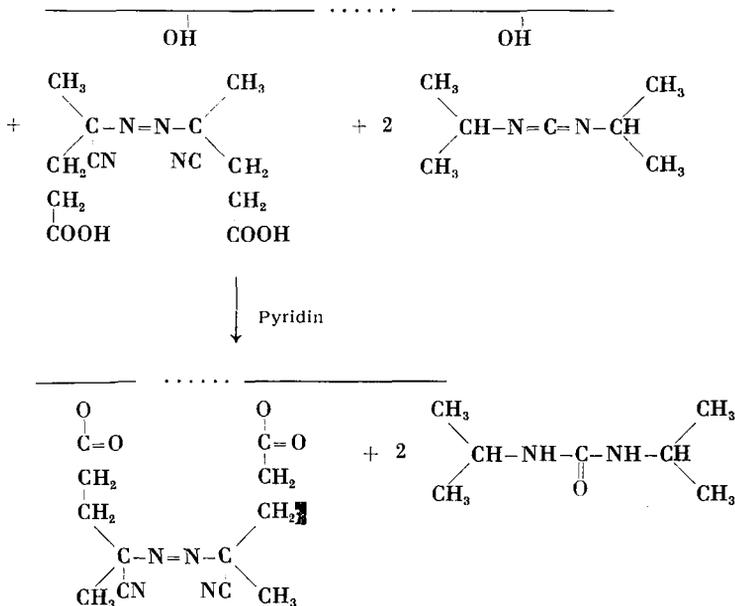
Zur Herstellung von Pfropfpolymerisaten sind zahlreiche Verfahren beschrieben worden. Man findet sie in den Aufsätzen von MARK und IMMERGUT¹⁾ und PIGANIOL¹⁾ in übersichtlicher Form zusammengefaßt, so daß hier auf eine Aufzählung der Originalliteratur verzichtet werden kann.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Verfahren mitgeteilt, das mit Hilfe von Azonitrilgruppen, die in die Kette eines Primärpolymerisats eingebaut

¹⁾ P. PIGANIOL, *Kunststoffe* **48** (1958) 398 und *Ind. Engng. Chem.* **50** (1958) 1395; E. H. IMMERGUT und H. MARK, *Makromolekulare Chem.* **18/19** (1956) 322.

sind, zu reinen Pfropfpolymerisaten führt. Im zweiten Teil der Arbeit wird eine Variante beschrieben, wonach es möglich ist, solche Pfropfpolymerisate herzustellen, ohne daß an den Primärpolymerisaten chemische Umsetzungen vorgenommen werden.

1. Herstellung des Primärpolymerisats



Gemäß dem vorstehenden Formel-Schema wurde eine Reihe von Hydroxylgruppen enthaltenden Polyacrylsäurebutylester-Präparaten, die durch Mischpolymerisation von Acrylsäure-n-butylester mit wechselnden Mengen (5–20 %) eines reinen Butandiolmonoacrylesters*) in Aceton als Lösungsmittel hergestellt waren, mit äquivalenten Mengen α, α' -Azo-bis[α -methyl- γ -carboxybutyronitril]^{2, +)} bei 30 °C unter Zusatz von Diisopropylcarbodiimid³⁾ und Pyridin verestert⁴⁾. Die Umsetzung

*) In ähnlicher Weise wurden bei neueren Versuchen auch Mischpolymerisate von Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat mit Carboxylgruppen enthaltenden Azokörpern umgesetzt. Diese Reaktion hat den Vorteil, daß sie ohne Carbodiimide durchgeführt werden kann.

+) Im folgenden Text kurz als Azodicarbonsäure bezeichnet.

2) J. A. ROBERTSON, US-Patent 2520 338, E. I. du Pont de Nemours.

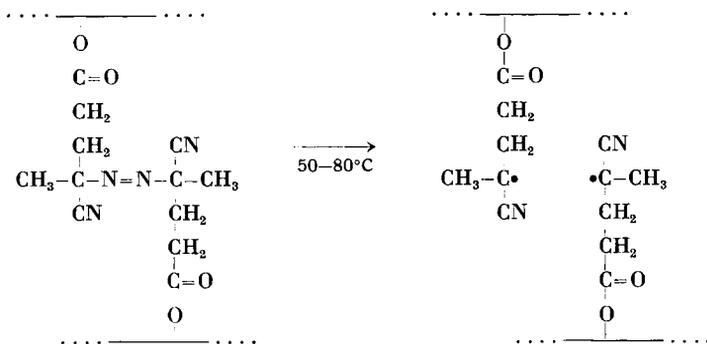
3) E. SCHMIDT und R. SCHNEGG, Ber. dtsh. chem. Ges. 74 (1941) 1289; Liebigs Ann. Chem. 571 (1951) 85.

4) Farbenfabriken Bayer, DP 825 684 (1951); HOUBEN-WEYL VIII, S. 178, XI/2 S. 7.

führte in 30 bis 60 Minuten zu einem stark gequollenen Gel, eine Folge davon, daß die beiden Carboxylgruppen des Azokörpers nicht nur mit Hydroxylgruppen ein und desselben Knäuels, sondern wahllos auch mit Hydroxylgruppen zweier verschiedener Molekülketten reagieren. Das Gel wurde wiederholt mit Aceton, Wasser und Methanol in einem Knetter gewaschen, um den aus dem Carbodiimid entstandenen Harnstoff und Reste des Azokörpers zu entfernen.

2. Pfropfpolymerisation

Das so dargestellte Azogruppen enthaltende Polymere wurde im Vakuum bei 30°C getrocknet und mit der vorgesehenen Menge des aufzupfropfenden Monomeren (z. B. Styrol) vermischt. Dabei entsteht ein je nach Höhe des Vernetzungsgrades mehr oder weniger stark gequollenes Gel. Beim Erwärmen auf 50 bis 80°C spaltet die Azoverbindung unter Stickstoffentwicklung in Radikale auf, von denen die Pfropfpolymerisation gestartet wird:



Durch Rekombination zweier wachsender Pfropfketten entstehen Vernetzungen. Tatsächlich waren die so hergestellten Pfropfpolymeren meist in allen Lösungsmitteln unlöslich. Durch kurzzeitiges Kneten auf einem Walzwerk lassen sie sich aber löslich und thermoplastisch machen.

Die Polymerisation des Gels, bestehend aus dem über Azogruppen vernetzten Primärpolymerisat und dem aufzupfropfenden Monomeren ließ sich in kleinen Ansätzen als Blockpolymerisation durchführen. Größere Ansätze (Kilomaßstab) wurden nach Art der Perlpolymerisation poly-

⁵⁾ C. W. BENNETT, J. Amer. chem. Soc. 50 (1928) 1748.

merisiert, indem das zerkrümelte Gel in der 2- bis 3fachen Menge Wasser suspendiert und unter dauerndem Rühren bei 50–80°C polymerisiert wurde. Auch ohne Zugabe von Schutzkolloiden ließen sich so auf bequeme Weise zahlreiche Pfropfpolymerische in Form von groben Krümeln darstellen.

Die Eigenschaften der so hergestellten Pfropfpolymeren richten sich nach der Art der verwendeten Primärpolymerisate und Pfropfmonomeren, nach ihrem Mengenverhältnis und nach der Konzentration der Pfropfstellen im Primärpolymerisat.

In Tabelle 1 sind einige so hergestellte Pfropfpolymerisate aufgeführt. Als Primärpolymerisate wurden Acrylester, als Pfropfmonomere Styrol, Methacrylsäuremethylester und Methacrylnitril verwendet. Die Eigenschaften der Pfropfpolymerisate sind deutlich verschieden

1. von den Eigenschaften der Homopolymerisate der beiden Monomerkomponenten,
2. von den Eigenschaften der Mischungen der beiden Homopolymerisate und
3. von Mischpolymerisaten der beiden Monomerkomponenten.

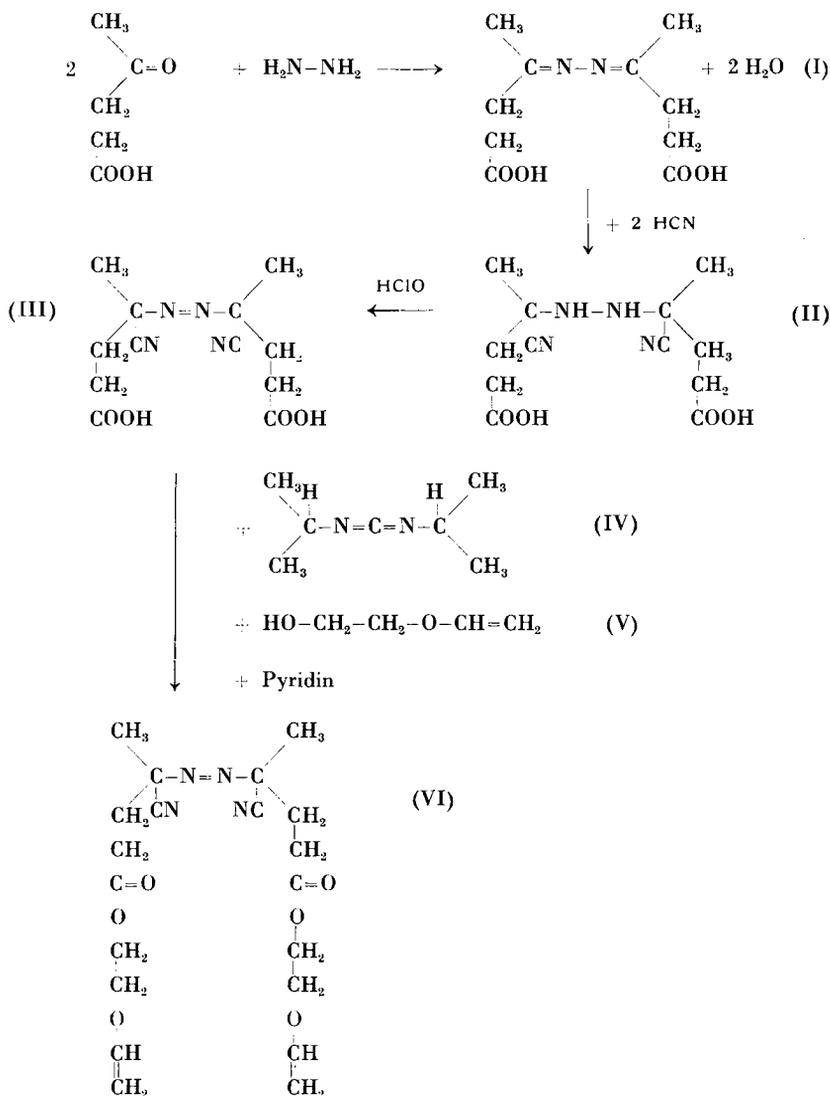
In Tabelle 1 sind zum Vergleich zwei Mischungen aus Polystyrol und Polyacrylsäurebutylester mitangeführt, die durch Auflösen des Polyacrylesters in Styrol und anschließende Polymerisation hergestellt wurden. Hierbei entstehen durch Kettenübertragung neben den Homopolymerisaten auch geringe Mengen von Pfropfpolymerisat. Im Gegensatz zu den reinen Pfropfpolymerisaten sind diese Mischungen undurchsichtig opak bis weiß.

3. Herstellung von Pfropfpolymerisaten ohne chemische Umsetzung am Primärpolymerisat

Statt Hydroxylgruppen enthaltende Polymerisate mit Azogruppen enthaltenden Säuren zu verestern, kann man auch Azogruppen enthaltende Monomere herstellen. Man erhält dann durch einfache Mischpolymerisation direkt ein Primärpolymerisat, das Azogruppen enthält und fähig ist, eine Pfropfpolymerisation einzuleiten.

Über die Herstellung von Pfropfpolymerisaten mit Hilfe von Azonitrilgruppen

Nach folgendem Schema wurde ein solches Azonitril-Monomeres dargestellt :



Aus Lävulinsäure und Hydrazin erhält man über das Ketazin (I) durch Addition von Blausäure α,α' -Hydrazo-bis[α -methyl- γ -carboxynitril] (II), das durch Dehydrierung mit Chlor in den entsprechenden Azokörper (III) überführt wird. Der Azokörper läßt sich an den beiden

Carboxylgruppen bei Gegenwart stöchiometrischer Mengen Diisopropylcarbodiimid (IV) mit zwei Molen Glykolmonovinyläther (V) zu 2-Azobis[2-cyan-6,9-dioxa-undecen(10)-on(5)] (VI) verestern. Der Azodivinyläther (VI) ist eine kristalline Substanz vom Schmelzpunkt 52°C, die in fast allen organischen Lösungsmitteln gut löslich ist, ausgenommen Paraffinkohlenwasserstoffe.

Die so dargestellte Verbindung wurde mit Vinylisobutyläther bei -70°C. in Toluol als Lösungsmittel in bekannter Weise unter Verwendung von BF₃-Ätherat als Initiator mischpolymerisiert. Das Mischpolymerisat ist, wie nicht anders zu erwarten, vernetzt. Es wurde mit Methanol wiederholt im Knetzer gewaschen und nach dem Trocknen im Vakuum mit Styrol zu einer krümeligen Gallerte vermischt, die sich auf die schon beschriebene Weise zu Pffropfpolymerisaten polymerisieren ließ mit ähnlichen Eigenschaften, wie sie in Tabelle 1 aufgeführt sind.

Tab. 1: Vergleich von Pffropfpolymerisaten aus verschiedenen Komponenten und entsprechenden Mischungen

<i>Pffropfpolymerisate:</i>									
Pffropfmonomere		Primärpolymerisat				Polymerisation		Preßplatte	
Styrol	Methacrylnitril	Acrylsäurebutylester	Äthylhexylacrylat	Butandiolmonoacrylat	Azodicarbonsäure	in	Temp. [°C]	Walztemp. 160°C	Preßtemp. 180°C
95,25	—	3,89	—	0,43	0,43	Block	70	transp.	spröde
80	—	13,33	—	3,33	3,33	Susp. i. Wasser	50	transp.	hart u. zäh
—	80	13,33	—	3,33	3,33	dto.	70	transp.	dto.
80	—	—	13,33	3,33	3,33	dto.	70	transp.	dto.
<i>Mischungen:</i>									
95	—	5	—	—	—	Block	70	opak	hart u. spröde
80	—	20	—	—	—	Block	70	undurchsichtig weiß	dto.

Experimenteller Teil

1. Herstellung von α,α' -Azo-bis[α -methyl- γ -carboxybutyronitril]

Aus lävulinsaurem Natrium und Hydrazinhydrat wurde in verdünntem Alkohol nach der Vorschrift von C. W. BENNETT⁵⁾ Lävulinsäureazin hergestellt. Schmp. 119–120°C.

Über die Herstellung von Pfropfpolymerisaten mit Hilfe von Azonitrilgruppen

24 g Ketazin wurden in ca. 100 ccm flüssigem Cyanwasserstoff aufgeschlämmt und 24 Stunden bei 0°C stehen gelassen. Anschließend wurde der restliche Cyanwasserstoff mit Stickstoff abgeblasen und die Hydrazoverbindung in verdünnter Salzsäure aufgelöst. Bei einer Temperatur von 0°C wurde bis zur Sättigung ein Chlorstrom durch die Lösung geleitet. Dabei schied sich ein feinkristallines farbloses Pulver ab, das abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde. Ausbeute 16 g Azodicarbonsäure, Schmp. 124°C (Zersetzung)².

2. Herstellung des Primärpolymerisates

a) Mischpolymerisation von Acrylsäurebutylester und Butandiolmonoacrylat: 180 g Acrylsäurebutylester und 20 g Butandiolmonoacrylat wurden in 200 g Aceton gelöst und nach Zusatz von 0,2 g Azodiisobuttersäurenitril unter Stickstoff bei Rückflußtemperatur mischpolymerisiert. Im Laufe von 2 Stunden entstand eine hochviskose Lösung (Umsatz ca. 80%).

b) Veresterung des Mischpolymerisats mit α,α' -Azo-bis[α -methyl- γ -carboxybutyronitril]: Die viskose Lösung des Mischpolymerisats wurde mit 1000 g Aceton verdünnt, 20 g α,α' -Azo-bis[α -methyl- γ -carboxybutyronitril] darin gelöst und 20 g Diisopropylcarbodiimid und 5 g Pyridin zugesetzt. Die Temperatur wurde auf 35–40°C gehalten. Nach 2 bis 3 Stunden wurde die Lösung hochviskos und ging schließlich in ein Gel über, das in einem Knetter mit Wasser und anschließend mit Methanol gewaschen wurde. Zurück blieb ein klebfreies kautschukartiges Polymerisat, das im Vakuumtrockenschrank bei 30°C getrocknet wurde.

Die Mischpolymerisate mit Acrylsäureäthylhexylester wurden entsprechend hergestellt.

3. Pfropfpolymerisation mit Styrol

a) Blockpolymerisation: 20 g des so erhaltenen Azogruppen enthaltenden Polymerisates wurden mit 80 g Styrol zu einem Gel aufgequollen und unter Stickstoff 30 Stunden auf 70°C erhitzt. Das erhaltene harte Blockpolymerisat wurde zerkleinert und ergab nach 10 Minuten langem Walzen bei 160°C und Pressen oder Spritzen bei 180°C klartransparente, farblose Formkörper.

b) Suspensionspolymerisation: Wie oben wurde das Azogruppen enthaltende Polymere in Styrol aufgequollen. 1 kg des Gels wurde zerkrümelte, in einem 6-Ltr.-Rührkolben in 3 Ltr. ausgekochtem Wasser suspendiert und unter Stickstoff 24 Stunden auf 70°C erhitzt. Es entstand ein krümeliges Pfropfpolymerisat, das wie unter 3a beschrieben weiter verarbeitet wurde. An Stelle von Styrol wurden nach demselben Verfahren Methacrylsäuremethylester und Methacrylnitril zur Pfropfpolymerisation verwendet.

4. Herstellung von 2-Azo-bis-2-cyan-6,9-dioxa-undecen(11)-on(5)

In einem Kolben mit Rührer wurden 76 g α,α' -Azo-bis- α -methyl- γ -carboxybutyronitril in 250 ccm Äther aufgeschlämmt und 70 g Diisopropylcarbodiimid, 48 g Äthylenglykolmonovinyläther und 5 g Pyridin zugesetzt. Anschließend wurde 4 Stunden am Rückfluß erhitzt, der ausgefallene Harnstoff abgesaugt und die Lösung eingedampft. Das zurückbleibende Öl kristallisierte z. T. beim Erkalten und wurde mit Wasser, n/10-HCl und anschließend wiederholt mit Wasser gewaschen. Der Kristallbrei wurde mit Methanol umkristallisiert. Farblose Kristalle, Schmp. 52°C, Ausbeute 61 g.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{28}O_6N_4$ C 57,12 H 6,71 O 22,83 N 13,32

Gef. C 56,66 H 6,93 O 22,4 N 13,64

Jodzahl ber. 120; gef. 114

5. Pfropfpolymerisation von Styrol auf Polyvinylisobutyläther

a) Darstellung des Azogruppen enthaltenden Polyvinylisobutyläthers: 90 g Vinylisobutyläther, 10 g Azodivinyläther und 300 g Methylenchlorid wurden auf -70°C abgekühlt. Dazu wurden innerhalb von 2 Stunden 3 ccm BF_3 -Ätherat zugetropft. Es bildete sich ein festes kautschukartiges Polymerisat. Zur Entfernung des BF_3 wurden 300 g Methanol und 10 g konz. Ammoniaklösung zugesetzt. Nachdem die Temperatur auf ca. 20°C angestiegen war, wurde das Polymerisat wiederholt mit Methanol im Knetter gewaschen und bei 30°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Das Polymerisat war vernetzt und in Lösungsmitteln nur noch quellbar.

b) Pfropfpolymerisation: 20 g des so hergestellten, Azogruppen enthaltenden Polyvinylisobutyläthers wurden in 80 g Styrol aufgequollen und unter Stickstoff 30 Stunden auf 70°C erhitzt.

Der Werksleitung der BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen, danken wir für die Freigabe der Arbeit zur Veröffentlichung.