

# Über die Copolymerisation von (3-Vinylphenylazo)-methylmalonodinitril mit Styrol

## 7. Mitteilung über Azo-Initiatoren<sup>a)</sup>

Robert Kerber\*, Oskar Nuyken und Maximilian Dorn<sup>b)</sup>

Technische Universität München, Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe,  
8000 München 2, Arcisstraße 21

(Eingangsdatum: 7. Dezember 1977)

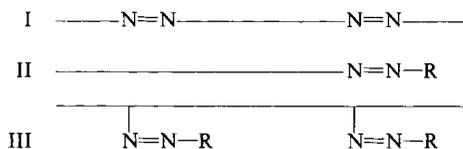
### SUMMARY:

(3-Vinylphenylazo)-methylmalonodinitrile (2) was copolymerized with styrene up to high conversion giving no remarkable change in the monomer composition. The reactions were carried out in emulsion at 5°C, in bulk at 50°C, and in solution at 60°C. The azo compound displays not only the properties of an initiator (thermolysis) and monomer (vinyl group), but also the behaviour of a retardation reagent (azo-function) explaining the decrease of polymerization rates and of molecular weights with increasing amounts of azo compound.

### 1. Einleitung

Der Einbau von Azo-Initiatorgruppen in Makromoleküle ist entweder durch polymeranaloge Umsetzungen<sup>1–6)</sup> oder durch Copolymerisation<sup>1,7,8)</sup> bzw. Cokondensation<sup>9–11)</sup> mit durch Initiatorgruppen modifizierten Monomeren möglich. Hauptsächlich wegen der meist zu beobachtenden Unvollständigkeit polymeranaloger Umsetzungen sind die Copolykondensation und Copolymerisation vorzuziehen.

Abhängig von der Struktur der Comonomeren und der Polymerisationsmethode werden die Initiatorfunktionen entweder in die Hauptkette (I), in die Endgruppe (II) oder in Seitengruppen (III) eingebaut.



Bei Copolymerisationen ändert sich jedoch häufig die Produktzusammensetzung mit dem Umsatz, so daß entweder kleine Umsätze nicht überschritten werden dürfen oder die schneller verbrauchte Komponente kontinuierlich nachgeführt werden muß, sofern chemisch möglichst einheitliche Produkte erhalten werden sollen.

So wird z. B. bei der Copolymerisation von (4-Vinylphenylazo)-methylmalonodinitril (3) mit Styrol die Azokomponente stark bevorzugt in das Copolymere eingebaut<sup>8)</sup>. Dieser experimentelle

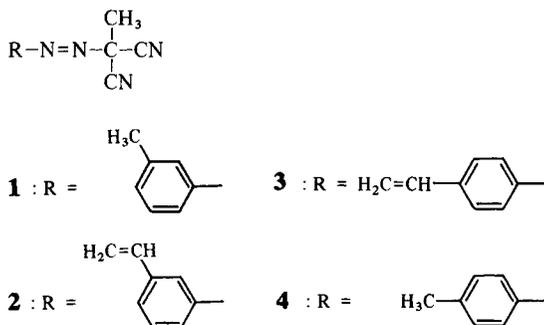
<sup>a)</sup> 6. Mitt.: R. Kerber, O. Nuyken, R. Steinhausen, Makromol. Chem. 178, 1833 (1977).

<sup>b)</sup> Teil der Dissertation von Maximilian Dorn, TU München.

Befund läßt sich auf die verminderte Elektronendichte an der Vinylgruppe, hervorgerufen durch negative mesomere und induktive Effekte der Azogruppe in *para*-Stellung, zurückführen<sup>12)</sup>. Bei (3-Vinylphenylazo)-methylmalonodinitril (**2**) hingegen ist die elektronische Beeinflussung der Vinylgruppe geringer, da mesomere Effekte in *meta*-Position behindert sind<sup>13-15)</sup>. Daher sollte sich diese Verbindung styrolähnlich verhalten und mit Styrol statistisch, d. h. entsprechend der Ausgangsmischung ohne nennenswerte Änderung der Zusammensetzung, bis zu hohen Umsätzen copolymerisieren.

## 2. Synthese und Thermolyse von (3-Vinylphenylazo)-methylmalonodinitril (**2**)

Im einzelnen wurden folgende Verbindungen hergestellt und untersucht:



Die Verbindungen **1** bis **4** wurden durch Kupplung der entsprechenden Diazoniumsalze mit Methylmalonodinitril in acetatpufferter wäßriger Lösung dargestellt<sup>16)</sup>. 3-Aminostyrol wurde durch Überleiten von 1-(3-Aminophenyl)ethanol über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kontakte (300°C) erhalten<sup>17)</sup>. Die Synthese der Verbindungen **3** und **4** wurde bereits an anderer Stelle beschrieben<sup>8)</sup>.

Aus den UV-Absorptionsspektren ergibt sich, daß 3-CH=CH<sub>2</sub> im Gegensatz zu 4-CH=CH<sub>2</sub> gegenüber 3-CH<sub>3</sub> keine Verschiebung des Absorptionsmaximums bewirkt, d. h. auch keine oder nur eine sehr geringe Wechselwirkung mit der Azofunktion besitzt (Tab. 1).

Tab. 1. Absorptionen und Thermolysekonstanten der Verbindungen **1** bis **4** in Toluol<sup>8)</sup>

Verbindung	$\frac{\lambda_{\max}}{\text{nm}}$	$\frac{\epsilon}{\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}$	$10^6 \cdot k_z / \text{s}^{-1}$ (50°C)	(60°C)	$\frac{E_A}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
<b>1</b>	290	12 300	0,5	3,0	150
<b>2</b>	290	12 300	0,5	2,5	130
Copolymer aus <b>2</b> /Styrol	290	—	1,0	4,3	130
<b>3</b>	327	18 100	0,5	2,5	130
<b>4</b>	297	15 000	0,7	3,0	135

a)  $\lambda_{\max}$  = Wellenlänge am Maximum,  $\epsilon$  = linearer molarer Absorptionskoeffizient,  $k_z$  = Zerfallskonstante,  $E_A$  = Aktivierungsenergie.

Die Thermolyse der Azoverbindungen erfolgte einerseits, um den günstigsten Temperatur-Bereich für die Initiierung mittels dieser Verbindungen zu finden, andererseits, um die Temperaturgrenze festzulegen, unterhalb der eine Copolymerisation ohne merkliche Zerstörung der Azofunktion möglich ist.

UV-spektroskopisch und volumetrisch bestimmte Thermolysekonstanten für die Verbindungen **1** bis **4** stimmen jeweils überein. Die Verbindungen zerfallen nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung mit Aktivierungsenergien um 130 kJ/mol (Tab. 1). Die Thermolyse in Toluol und Toluol-Styrol-Mischungen liefert identische Geschwindigkeitskonstanten für **1**.

### 3. Copolymerisation von **2** mit Styrol

#### 3.1. Emulsionspolymerisation

Die redoxinitiierte Emulsionspolymerisation wurde bei 5°C ausgeführt<sup>18)</sup>. Mit steigendem Anteil **2** in der Ausgangsmischung (Tab. 2, Block a) sinken  $v_{Br}$  und Molekulargewichte. Dieser Einfluß der (Vinylphenylazo)-alkylmalonodinitrile sowohl auf die Polymerisationsgeschwindigkeit als auch auf das Molekulargewicht wurde bereits an anderer Stelle diskutiert<sup>8)</sup>.

Besonders bemerkenswert ist die Ähnlichkeit der Monomeren- und Polymerenzusammensetzung, die eine Copolymerisation von Styrol mit **2** bis zu hohen Umsätzen ohne wesentliche Änderung der Produktzusammensetzung erlaubt (vgl. auch Abb. 3).

Der Molekulargewichtsanstieg mit dem Umsatz (Tab. 2, Block b) ist bei dem Copolymeren aus Styrol und **2** weniger stark ausgeprägt als bei dem aus Styrol und **3**<sup>8)</sup>. Im Gegensatz

Tab. 2. Emulsionspolymerisation von **2** mit Styrol bei 5°C. Rezeptur: siehe Exp. Teil.  $M_1 + M_2 = 0,1$  mol pro Ansatz

	Gehalt an <b>2</b> im Monomerenmisch in mol-%	Umsatz in %	Bruttogeschw. $v_{Br}$ in % · h <sup>-1</sup>	Gehalt an <b>2</b> im Polymeren (UV-Analyse <sup>a)</sup> ) in mol-%	(N-Analyse) in mol-%	$10^{-3} \cdot \bar{M}_n$
a	0,47	2,6	2,6	0,61	—	74
	0,94	2,3	2,3	1,14	—	69
	1,88	1,3	1,06	2,3	—	54
	4,1	1,25	0,65	4,6	—	33
b	1	15,1	2,4	1,12	—	59
	1	41,0	2,2	0,99	1,41	83
	1 <sup>b)</sup>	75	3,75	0,81	0,88	97
c <sup>c)</sup>	0	68	68	—	—	500 <sup>e)</sup>
	0,5	11	11	— <sup>d)</sup>	0,11	75 <sup>e)</sup>
	1,0	5,6	5,6	— <sup>d)</sup>	0,16	50 <sup>e)</sup>

a) Mit der Annahme von gleichem  $\epsilon$  (bei 290 nm) für Monomer und Polymer.

b) Initiatorkonz. doppelt so hoch wie in anderen Versuchen.

c) Styrolpolymerisation in Gegenwart von **1**.

d) Unterhalb der Nachweisgrenze.

e) Durch HPLC (Hochdruckflüssigchromatographie) bestimmt.

zur Copolymerisation von Styrol mit **2** ändert sich die Zusammensetzung der Monomerenmischung während der Copolymerisation von Styrol mit **3** sehr stark; diese verarmt daher an der Azokomponente **3**<sup>8)</sup> bereits bei geringen Umsätzen.

Da auch **1** bei der Styrolpolymerisation (Tab. 2, Block c) dazu führt, nicht nur die Molekulargewichte sondern auch  $v_{Br}$  erheblich zu senken, ist anzunehmen, daß die untersuchten Azoverbindungen nicht nur als Monomere oder Initiatoren, sondern auch als Kettenabbrécher wirken können und dabei z. B. in Hydrazine<sup>19,20)</sup> übergeführt werden; dadurch sind auch die elementaranalytisch z. T. höher gefundenen Stickstoffwerte erklärbar, da Hydrazine UV-spektroskopisch bei 290 nm nicht erfaßt werden.

### 3.2. Substanzpolymerisation (Tab. 3)

In Mischungen aus Styrol und **2** oder **3** (Molverhältnis 99:1), wirken die Azoverbindungen bei 50°C gleichzeitig als Monomere und als Initiatoren. Trotz z. T. beträchtlicher Monomerenumsätze geht dabei nur ein relativ geringer Anteil der Azoverbindungen (meist <5%) durch Thermolyse verloren. Übereinstimmend mit den Ergebnissen der Emulsionspolymerisation wird auch hier für **2** ein weniger ausgeprägt überproportionaler Einbau in das Copolymer (z. B. 1 mol-% im Monomer: 1,6 mol-% im Polymer) gefunden, gegenüber 1:5,6 für **3**; demzufolge ändert sich der Azogehalt des Copolymeren aus **2** und Styrol mit dem Umsatz weniger als im Copolymeren aus **3** und Styrol (Abb. 1). Umgekehrt steigen die Molekulargewichte der Copolymeren aus **3** und Styrol mit dem Umsatz schneller (Abb. 2). Ursache dafür ist die

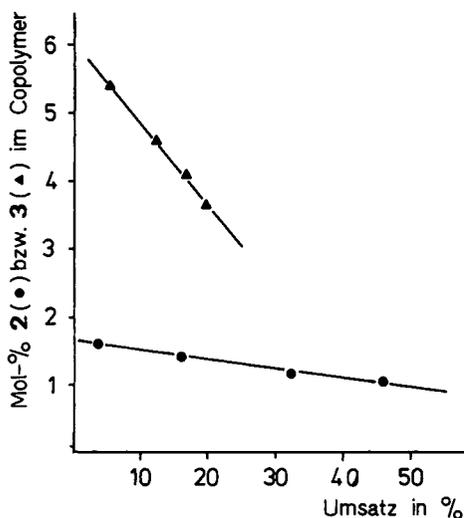


Abb. 1

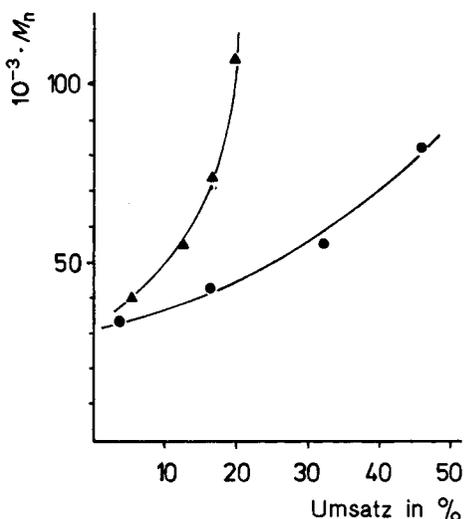


Abb. 2

Abb. 1. Änderung des Azomonergehalts im Copolymeren mit dem Umsatz für **2** (●) bzw. **3** (▲) als Cokomponenten bei Copolymerisation mit Styrol in Substanz bei 50°C

Abb. 2. Änderung des Molekulargewichts der Copolymeren aus **2**/Styrol (●) und aus **3**/Styrol (▲) mit dem Umsatz bei der Substanzcopolymerisation bei 50°C

Tab. 3. Substanzpolymerisation von **2** bzw. **3** mit Styrol bei 50°C im Molverhältnis 1:99

Verb.	Masse Azomonomeres in mg	Masse Styrol in g	Umsatz in %	$10^{-3} \cdot M_n$	(nach UV) % N	N-Analyse (Elementaranalyse) % N	Gehalt an <b>2</b> bzw. <b>3</b> im Copolymeren (nach UV) in mol-%	Unzersetzter Azoinitiator <b>2</b> bzw. <b>3</b> in %
<b>2</b>	$\left\{ \begin{array}{l} 210 \\ 210 \\ 210 \\ 218 \end{array} \right.$	10,3	4,2	34	0,85	1,09	1,6	99
		10,3	16,4	42,5	0,74	1,06	1,39	96,2
		10,3	32,6	56	0,61	0,90	1,14	92
		10,7	46,6	86	0,56	0,76	1,05	87,7
<b>3</b>	$\left\{ \begin{array}{l} 210 \\ 210 \\ 210 \\ 210 \end{array} \right.$	10,3	5,3	40	2,81	2,78	5,64	98,9
		10,3	13,0	55	2,35	2,46	4,59	97,0
		10,3	16,9	73	2,08	2,09	4,03	95,9
		10,3	19,8	107	1,90	1,97	3,67	94,9

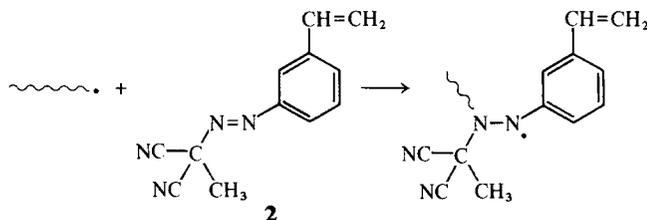
bereits erwähnte höhere Einbaurate von **3** in das Copolymere, die ihrerseits die Monomerenzusammensetzung zugunsten des Styrols verschiebt, weshalb dann wieder höhere Molekulargewichte erhalten werden können. Azoinitiator-Copolymere sind zum anderen Ausgangspunkt von Verzweigungen, in denen die Seitenzweige wiederum Azoinitiatoren enthalten können, usw.

Die Substanzpolymerisation von **3** mit Styrol (Molverhältnis 1:99) führt bereits bei Umsätzen von ca. 20% zu vernetzten Produkten, während bei Einsatz von **2** als Comonomerem bis mindestens 46% Umsatz keine Vernetzung zu beobachten ist.

### 3.3. Lösungspolymerisation (Tab. 4)

**2** und Styrol wurden bei 60°C in Toluol copolymerisiert; **2** ist auch hier, ebenso wie bei der Substanzcopolymerisation, gleichzeitig Comonomeres und Initiator. So steigen folgerichtig mit steigendem Anteil von **2** in der Ausgangsmischung die dilatometrisch und gravimetrisch bestimmten Polymerisationsgeschwindigkeiten  $v_{Br}$ . Wird das Verhältnis Styrol:**2** konstant gehalten, die Gesamtkonzentration aber erhöht, so steigt damit zugleich auch die Initiatorkonzentration und damit  $v_{Br}$ .

Die Molekulargewichte sinken, wie auch bei den anderen Polymerisationsmethoden, mit steigendem Anteil **2** in der Ausgangsmischung. Bei niedrigem Molekulargewicht treten besonders deutliche Unterschiede zwischen den Methoden zur Bestimmung des Anteils von **2** im Copolymeren auf. Die elementaranalytisch bestimmten höheren Stickstoffwerte lassen sich durch Reaktion der wachsenden Polymerradikale mit der N=N-Gruppe der Azoverbindung (zu einer Hydrazin-Verbindung) erklären:



Einen Hinweis auf solche Reaktionen liefert auch die Polymerisation von Styrol, initiiert mit **1**, bei der im Polystyrol aufgefundener Stickstoff durch diese Annahme von Reaktionen der wachsenden Polymerradikale mit der Azofunktion des Initiators erklärbar ist.

Ein Vergleich der Analysen der Copolymeren, die durch Lösungspolymerisation erhalten werden, mit denen der Substanz- und Emulsionspolymerisation zeigt die Ähnlichkeit der Einbauraten von **2** in das Copolymere (Abb. 3).

### 4. Vergleich der Initiatorwirkung von **1**, dem Copolymeren aus **2**/Styrol mit der des AIBN

Die Styrolpolymerisation in Toluol wurde jeweils mit **1**, mit dem Copolymeren aus **2** und Styrol und mit AIBN ausgelöst. Die Temperaturen wurden so gewählt, daß die Initiatoren mit gleicher Geschwindigkeit zerfielen. Die Temperaturabhängigkeiten von  $k_w/k_{ab}^{1/2}$  für Styrol wurde nach Henrici-Olivé und Olivé<sup>21,22)</sup> berücksichtigt.

Wechselnde Styrol/Toluol-Verhältnisse waren für die Messungen unproblematisch, da sichergestellt wurde, daß **1** in Styrol und in Toluol mit fast gleicher Geschwindigkeit zerfällt; für

Tab. 4. Copolymerisation von Styrol mit **2** in Toluol bei 60°C

$[\text{Styrol}]$ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	$\frac{[\mathbf{2}]}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	Bruttogeschw. $v_{\text{Br}}$ in $\% \cdot \text{h}^{-1}$	Umsatz in $\%$	$10^{-3} \cdot \bar{M}_n$	N-Analyse (nach UV) % N	N-Analyse (Elementar- analyse) % N	im Mono- meren gemisch in mol-%	Gehalt an <b>2</b> im Polymeren (nach UV) in mol-%
2,475	0,025	1,12	21,3	21	0,60	1,27	1	1,30
2,425	0,075	1,49	5,8	15	2,04	2,82	3	3,96
2,375	0,125	2,30	4,6	7,5	3,43	4,64	5	6,93
4,950	0,050	1,80	4,9	22	0,72	1,30	1	1,65
7,425	0,075	2,36	9,9	24	0,77	1,31	1	1,77
2,500	0,025 <sup>a)</sup>	1,62	8,1	18	—	0,27	—	—

<sup>a)</sup> **1** als Initiator, kein **2** anwesend.

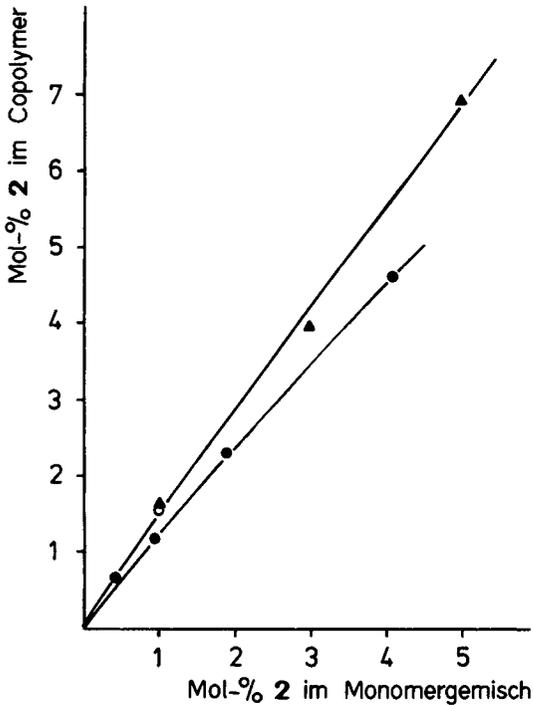


Abb. 3. Zusammensetzung der Copolymeren in Abhängigkeit von der Monomerenzusammensetzung für das System 2/Styrol in Toluollösung bei 60°C (▲), in Emulsion bei 5°C (●) und in Substanz bei 50°C (○)

AIBN war dieses Verhalten ohnehin bekannt<sup>21,22</sup>. Im einzelnen wurden für die Koeffizienten der allgemeinen Beziehung

$$v_{Br} = K \cdot [I]^{\alpha} \cdot [M]^{\beta}$$

folgende Werte ermittelt (vgl. auch Abb. 4):

Initiator	$\alpha$	$\beta$
AIBN	0,5	1,0
1	0,4	1,0
Copolymeres Styrol/2	0,6	1,0

$\alpha < 0,5$  wird vielfach mit der Beteiligung des Initiators am Abbruch erklärt<sup>23</sup>, während  $\alpha > 0,5$  häufig dann beobachtet wird, wenn die Polymerisation vom Trommsdorff-Effekt beeinflusst wird<sup>24</sup>, – eine Situation, die beim polymeren Initiator schon in der Anfangsphase der Reaktion gegeben sein kann. Ein Vergleich von  $v_{Br}$  der einzelnen Polymerisationen zeigt, daß der polymere Initiator und 1 in etwa vergleichbar sind, während AIBN bei gleicher molarer Konzentration und gleicher Zerfallsgeschwindigkeit deutlich höhere Werte für  $v_{Br}$  liefert (Tabn. 5, 6 und 7).

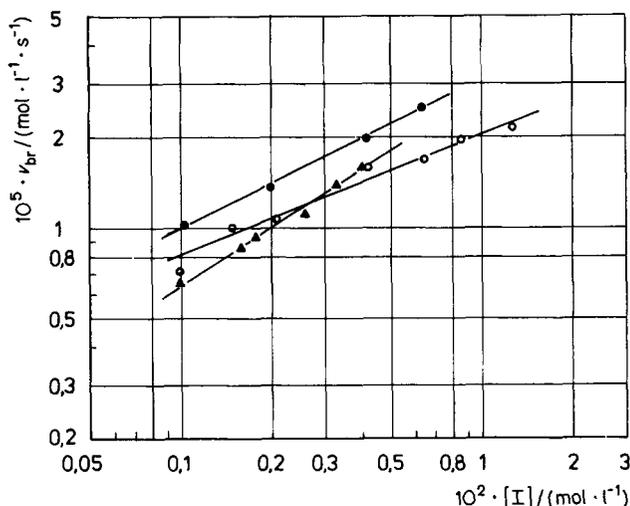


Abb. 4. Abhängigkeit der Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit  $v_{Br}$  von der Initiatorkonzentration bei der Polymerisation von Styrol ( $3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) in Toluol mit **1** bei  $70^\circ\text{C}$  (o), mit AIBN bei  $63,1^\circ\text{C}$  (●) und mit einem Copolymeren von Styrol/2 bei  $66,7^\circ\text{C}$  (▲) als Initiator. Die Zerfallskonstante  $k_z$  beträgt einheitlich  $1,58 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

Tab. 5. Polymerisation von Styrol in Toluol mit AIBN als Initiator ( $T=63,1^\circ\text{C}$ ; Zerfallskonstante  $k_z=1,58 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ )

$\frac{10^3 \cdot [I]}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{[M]}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{10^6 \cdot v_{Br}}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$	Ber. <sup>b)</sup>	$DP_n^{\text{a)}}$	Gef. <sup>c)</sup>
1,04	3	10	1220		900
2	3	13,6	860		590
4,17	3	19,2	580		430
6,3	3	24,4	490		405

a) Zahlenmittel des Polymerisationsgrades.

b) Berechnet mit dem Radikalausbeutefaktor  $f=0,5$ .

c) Membranosmose.

Ursache dafür könnte eine gegenüber AIBN geringere Initiatorwirksamkeit für **1** sein. Unter dieser Voraussetzung führt ein Vergleich der Bruttoreaktionsgeschwindigkeiten (bei Annahme von  $f_{\text{AIBN}}=0,50$ ) zu einem Radikalausbeutefaktor für **1** von  $f_1=0,18$ . Gegen diese Erklärung sprechen allerdings die Molekulargewichte der Polymeren, die mit  $f_1=0,18$  berechnet, ganz wesentlich über den gemessenen Werten liegen müßten. Nachdem andererseits auch die Jod-Methode nach Hammond et al.<sup>25)</sup> mit steigender Konzentration von **1** sinkende  $f$ -Werte lieferte, erscheint es wahrscheinlicher, daß hauptsächlich die polymerisationshemmende Wirkung der Azofunktion für die vergleichsweise niedrigen  $v_{Br}$ -Werte und Molekulargewichte verantwortlich ist.

Zur Kontrolle der Messungen mit **1** wurden solche mit AIBN als Initiator durchgeführt, die mit Literaturwerten<sup>26)</sup> übereinstimmende Resultate lieferten (Tab. 5).

Tab. 6. Polymerisation von Styrol in Toluol mit **1** als Initiator ( $T=66,7^{\circ}\text{C}$ , Zerfallskonstante  $k_2=1,58 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ )

$\frac{10^3 \cdot [I]}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{[M]}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{10^6 \cdot v_{\text{Br}}}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$	ber. <sup>a)</sup>	$\overline{DP}_n$	gef.
1,0	3	7,15	2500		1050
1,5	3	9,85	2300		750
2,1	3	10,5	1740		570
4,2	3	15,4	1270		550
6,4	3	16,5	910		334
8,5	3	19,6	810		280
12,5	3	21,0	590		250
1,0	2	4,8	1680		590
1,0	4	11,3	—		—
1,0	5	12,6	4400		1500
1,0	6	15,4	—		—

<sup>a)</sup>  $f$  wurde mit den Daten aus Tab. 5 und 6 zu 0,18 berechnet.

Tab. 7. Polymerisation von Styrol in Toluol mit dem Copolymeren Styrol/2 als Initiator ( $T=70^{\circ}\text{C}$ , Zerfallskonstante  $k_2=1,58 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ )

$\frac{10^3 \cdot [I]}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{[M]}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{10^6 \cdot v_{\text{Br}}}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}$	(Hauptkette)	$\overline{DP}_n$ (Pffropfgemisch)
1,0	3	6,5	930	1130
1,6	3	8,4	930	1040
1,8	3	9,1	815	940
2,6	3	10,8	930	1300
3,3	3	13,6	815	815
4,0	3	15,5	815	865
1,0	1	2,1	930	—
1,0	2	4,9	930	—
1,0	4	8,8	930	—

#### 4. Experimenteller Teil

##### (3-Vinylphenylazo)-methylmalonodinitril (**2**)

1,19 g (0,01 mol) 3-Aminostyrol werden in 30 ml Wasser und 5 ml konz. Salzsäure gelöst und mit 30 g Eis versetzt. Bei  $0^{\circ}\text{C}$  wird mit einer eisgekühlten Lösung von 0,7 g  $\text{NaNO}_2$  in 20 ml Wasser diazotiert und sodann die filtrierte Diazoniumsalzlösung bei  $0-5^{\circ}\text{C}$  zu einer Lösung von 0,8 g (0,01 mol) Methylmalonodinitril und 10 g Natriumacetat in 15 ml Ethanol und 25 ml Wasser getropft. Nach 30minütigem Rühren bei Raumtemperatur wird die Azoverbindung mit Ether extrahiert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (70 g  $\text{SiO}_2 + 10\% \text{ H}_2\text{O}$ , Petrolether (100 ml)/Ether (3 ml)) fällt die Substanz als gelber Festkörper in 85% Ausb. an.

UV ( $\text{CHCl}_3$ ): 290 nm ( $\epsilon = 12300 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

IR ( $\text{CHCl}_3$ ): 940, 980 ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ );  $2240 \text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ).

Auszug aus dem MS:  $m/e$  131 ( $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2^+$ ); 103 ( $\text{C}_8\text{H}_7^+$ ).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 2,2–2,5 (m, Phenyl-H); 3,3 (dd, =CH Vinyl); 4,2–4,6 (dd, =CH<sub>2</sub> Vinyl); 7,9 (s, Methyl-H).

C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> (210,2)	Ber.	C 68,55	H 4,79	N 26,64
	Gef.	C 68,77	H 5,11	N 26,24

(3-Methylphenylazo)-malonodinitril (**1**)

Die Synthese erfolgt analog zu **2**, Chromatographie nur mit Petrolether. Ausbeute: 75%; Fp.: 41 °C. UV (CHCl<sub>3</sub>): 290 nm (ε = 12 300 l · mol<sup>-1</sup> · cm<sup>-1</sup>).

IR (KBr): 2240 cm<sup>-1</sup> (—C≡N).

Auszug aus dem MS: m/e 119 (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>); 91 (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 2,3–2,6 (m, Phenyl-H); 7,5 (s, arom. Methyl-H); 7,8 (s, aliph. Methyl-H).

C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> (198,2)	Ber.	C 66,65	H 5,08	N 28,26
	Gef.	C 66,31	H 4,74	N 28,07

Die Synthese der Verbindungen **3** und **4** wurde in Zit.<sup>8)</sup> beschrieben.

Kinetische Messungen

Die Thermolyse der Azoverbindungen **1** bis **4** wurde UV-spektroskopisch und volumetrisch verfolgt. Die Methoden wurden an anderer Stelle bereits ausführlich beschrieben<sup>16)</sup>. Die Volumetrie von **2** in Toluol-Mischungen wurde in einem Kolben ausgeführt, auf den eine kurze Bürette aufgesetzt war, damit die Volumenkontraktion des polymerisierenden Styrols zu jeder Zeit berücksichtigt werden konnte.

Polymerisationen

*Emulsionspolymerisation*: Unter N<sub>2</sub>-Schutz wurde in einem Rührkessel mit Flügelrührer und Außenmantelkühlung polymerisiert. Kühlung auf 5 °C erfolgte mit einem Lauda TK 30 Kryostaten. Der Standardansatz bestand aus 0,1 mol Monomer, 30 ml Wasser, 520 mg Dodecylnatriumsulfat (Merck p. A.), 28 mg Na<sub>2</sub>HPO<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, 25 (50) mg Rongalit, 4 (8) mg FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, 3 (6) mg Ethylendiamintetraessigsäure und 44 (88) mg Menthanhydroperoxid<sup>\*)</sup> (PMHP) 100%. In Klammern sind die Zahlen für einen doppelten Initiatoransatz angegeben, wie dieser in einigen Experimenten angewendet wurde.

*Lösungs- und Substanzpolymerisation*: Die Lösungspolymerisation wurde bei 60 °C in einem Dilatometer mit Toluol als Lösungsmittel unter N<sub>2</sub> ausgeführt, wobei der Ansatz vorher durch mehrmaliges Ausfrieren und Evakuieren entgast wurde. Substanzpolymerisation erfolgte bei 50 °C in Schliffkolben mit Hahnaufsatz und Magnetrührung, ebenfalls nach Entgasen und N<sub>2</sub>-Schutz. Sämtliche Polymeren wurden dreimal mit Toluol/Methanol 1:10 umgefällt und bei Raumtemperatur bis zur Gewichtskonstanz am Hochvakuum getrocknet.

Molekulargewichtsbestimmung

Sie erfolgte durch Membran- und Dampfdruckosmometrie sowie Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC); Geräte: Dampfdruckosmometer Mecrolab der Fa. Hewlett Packard, Membranosmometer und HPLC der Fa. Knauer (Eichung der HPLC mit Polystyrolstandards der Fa. Waters).

<sup>1)</sup> B. Vollmert, H. Bolte, Makromol. Chem. **36**, 17 (1960)

<sup>2)</sup> J. J. Laverty, Z. G. Gardlund, Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. **15**, 306 (1974)

<sup>3)</sup> J. Furukawa, S. Takamori, S. Yamashita, Angew. Makromol. Chem. **1**, 92 (1967)

<sup>4)</sup> Can. Pat. 953712 (1974), Pennwalt Corp., Erf.: Ch. St. Sheppard, R. E. MacLeay; Chem. Abstr. **83**, 11219t (1975)

<sup>5)</sup> W. Hahn, A. Fischer, Makromol. Chem. **21**, 77 (1956)

<sup>6)</sup> N. Fery, R. Laible, K. Hamann, Angew. Makromol. Chem. **34**, 81 (1973)

<sup>\*)</sup> Geschenk der Peroxid GmbH München, Höllriegelskreuth. Systematischer Name: *p*-Menthan-8-ylhydroperoxid.

- 7) O. Nuyken, Diplomarbeit Berlin 1966
- 8) R. Kerber, O. Nuyken, R. Steinhausen, *Makromol. Chem.* **177**, 1357 (1976)
- 9) Japan Pat. 49-017895 (1974), Erf.: S. Nagai, Y. Hidaka, A. Ueda; *Chem. Abstr.* **81**, 92227c (1974)
- 10) D. A. Smith, *Makromol. Chem.* **103**, 301 (1967)
- 11) M. H. George, J. R. Ward, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **11**, 2909 (1973)
- 12) H. C. Christen, „Grundlagen der Organischen Chemie“, Verlag Sauerländer, 2. Aufl., Aarau 1972, S. 868
- 13) C. Walling, E. R. Briggs, K. B. Wolfstirn, F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 1537 (1948)
- 14) R. Hart, *Makromol. Chem.* **49**, 33 (1961)
- 15) L. J. Young in „Copolymerization, High Polymers“, edited by G. Ham, Interscience Publishers, N. Y. 1964, Vol. 18, S. 503f.
- 16) O. Nuyken, Dissertation TU Berlin 1970
- 17) G. W. Eigenmann, Dissertation, University of Missouri (1967)
- 18) H. Logemann in „Methoden der Organischen Chemie“, Houben-Weyl, Hrsg. E. Müller, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, Bd. 14/1, S. 725
- 19) D. Braun, G. Arcache, R. J. Faust, W. Neumann, *Makromol. Chem.* **114**, 51 (1968)
- 20) D. Braun, G. Arcache, *Makromol. Chem.* **148**, 119 (1971)
- 21) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Makromol. Chem.* **37**, 71 (1960)
- 22) G. Henrici-Olivé, *Makromol. Chem.* **58**, 188 (1962)
- 23) H.-G. Elias, „Makromoleküle“, Hüthig u. Wepf Verlag, Basel-Heidelberg 1975, 3. Aufl., S. 586
- 24) G. Odian, „Prinziples of Polymerization“, Mc Graw Hill, New York 1970, S. 179
- 25) G. S. Hammond, J. N. Sen, C. E. Boozer, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3244 (1955)
- 26) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.* **2**, 496 (1961)