Makromol. Chem. 177, 1357-1371 (1976)

Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe der Technischen Universität München, 8 München 2, Arcisstraße 21

Synthese und Charakterisierung von Copolymeren aus Azo-Initiatoren und Styrol

Robert Kerber, Oskar Nuyken und Rainer Steinhausen*)

(Eingangsdatum: 11. August 1975)

ZUSAMMENFASSUNG:

Aus Styrol und verschiedenen Arylazoalkylmalonodinitrilen wurden durch redoxinitiierte Emulsionspolymerisation Copolymere hergestellt, die Azo-Initiatorgruppen enthalten. Diese Copolymere können zur Herstellung von Pfropfcopolymeren benutzt werden. Die Einbaurate der Azoverbindungen, die Polymerisationsgeschwindigkeit, sowie die Molekulargewichte der gebildeten Copolymere wurden in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Monomerengemische und der Struktur der Azoverbindungen untersucht. Es wurde versucht, das Rohprodukt der Pfropfung in die Bestandteile ungepfropftes Rückgrat, Pfropfcopolymer und Homopolymer aufzutrennen.

SUMMARY:

Copolymers with azoinitiator functions were prepared from styrene and different arylazoalkylmalonodinitriles by copolymerization in emulsion, using redox-initiators. This type of copolymer can be used for syntheses of graft copolymers. The concentration of azo-groups per polymer chain, the polymerization rate, and the molecular weight of the isolated copolymers were determined as a function of the composition of the starting monomer mixture and the structure of the azo-compounds. It was tried to separate the crude product of the grafting reaction into the ungrafted backbone, the graft-copolymer, and the homopolymer.

Einleitung

Seit einiger Zeit finden Polymere bzw. Copolymere mit radikalischen Initiatoreigenschaften zunehmendes Interesse. Vor allem polymere Peroxide wurden aus verschiedenen Gründen synthetisiert und untersucht¹⁻¹², unter anderem

^{*)} Teil der Dissertation von Rainer Steinhausen, TU München.

für die Gewinnung von Block- und Pfropfcopolymeren^{1-8,10)}. Weniger Beachtung als Ausgangsprodukt für die Synthese derartiger Polymerer fanden dagegen azogruppenhaltige Copolymere, die entweder in der Haupt- oder Seitenkette Azogruppen enthalten, die beim Erwärmen unter Stickstoffabspaltung Radikale bilden, die dann ihrerseits Ausgangspunkt neuen Kettenwachstums sein können¹³⁻¹⁸⁾:

...-N=N-N=N-...
$$\xrightarrow{\Delta}$$
 ...- $[M_2]_{\overline{n}}$... + ...- $[M_2]_{\overline{n}}$... (i)

$$\cdots \xrightarrow[N=N-R]{I} \xrightarrow{I} \cdots \xrightarrow{M_2} \cdots \xrightarrow{M_2} \cdots \xrightarrow{M_2} \cdots \xrightarrow{M_2} \cdots \xrightarrow{M_2} \cdots$$
(ii)

Der Gl. (i) entspricht beispielsweise die von *Vollmert* und *Bolte*¹⁵⁾ sowie von *Laverty* und *Gardlund*¹⁶⁾ angegebene Veresterung carboxygruppenhaltiger Azonitrile vom AIBN-Typ mit den Hydroxyl-Gruppen eines geeigneten Polymers oder die von *George* und *Ward*¹⁷⁾ beschriebene Veresterung derartiger Azoverbindungen mit Bisphenol-A[®]; das dabei entstehende Polymer besitzt dann pro Grundeinheit eine Initiatorgruppe.

Für die Einführung seitenkettenständiger Azogruppen (Gl. (ii)) gibt es im Prinzip 2 Synthesemöglichkeiten:

(A) Funktionelle Gruppen wie z. B. Amine, die sich entlang der Hauptkette befinden, werden in Diazoniumsalze überführt und mit geeigneten Komponenten, z. B. Alkylmalonsäurederivaten gekuppelt.

(B) Polymerisationsfähige Azoverbindungen werden mit herkömmlichen « Monomeren copolymerisiert¹⁸⁾.

Der Weg (B) scheint für die Synthese von eindeutig definierten Polymeren mit Initiatorgruppen in der Seitenkette geeigneter, da nach (A) neben den erwünschten Azogruppen auch noch andere funktionelle Gruppen an der Hauptkette entstehen können.

Synthese und thermischer Zerfall der Azomonomere

Azoverbindungen der allgemeinen Struktur **1a-e** wurden nach bekannten⁻ Verfahren¹⁹⁻²¹⁾ durch Kupplung der entsprechenden Diazoniumsalze mit Methylmalonodinitril (**1a**, **1e**) bzw. Allylmalonodinitril (**1b**, **c**, **d**) hergestellt.



Die Synthese von 4-Aminostyrol als Kupplungskomponente für **1a** und **1d** erfolgte durch Nitrierung von 2-Phenyläthylbromid²², anschließende HBr-Abspaltung²³ und Reduktion der Nitrogruppe zum Amin²⁴. 4-Aminostyrol wurde aus trockenem Äther als Hydrochlorid ausgefällt. Die Alkylmalonodinitrile wurden aus den jeweiligen Estern über die Amide²⁵ durch Wasserabspaltung hergestellt.

Kinetische Untersuchungen des thermischen Zerfalls der Azomonomere sollten einerseits ihre Initiatorwirksamkeit charakterisieren, wie andererseits dazu dienen, optimale Reaktionsbedingungen für die Copolymerisation unter Erhalt der Azofunktion aufzufinden.

Die Auswertung UV-spektroskopischer Messungen gemäß:

$$\ln\left(\frac{E_{\rm t}-E_{\rm x}}{E_{\rm 0}-E_{\rm x}}\right) = kt$$

 E_0 , E_t bzw. E_{∞} Absorptionen zur Zeit t=0, t=t bzw. $t=\infty$ (Messung nach mindestens 10 Halbwertszeiten)

ergab in allen untersuchten Fällen bis zu hohen Umsätzen die Charakteristik einer Reaktion 1. Ordnung.

Die Substanzen **1a** und **1d** wurden in diesem Zusammenhang nicht näher untersucht, weil sie nicht unbedingt das thermische Verhalten der in die Polymerkette eingebauten Azogruppierungen wiedergeben, da die Vinylgruppen der Monomere bei der Polymerisation in Alkylgruppen überführt werden. Vielmehr sollte die Verbindung **1e** repräsentativ sein, sofern die Größe des Alkylrestes am Aromaten die Kinetik nur unwesentlich beeinflußt¹⁹. Zum Vergleich wurde auch ein aus **1a** und Styrol hergestelltes Copolymer mit einem Molenbruch an thermisch zersetzbaren Azogruppen von $0.83 \cdot 10^{-2}$ zur Messung eingesetzt.

R. Kerber, O. Nuyken und R. Steinhausen

Substanz		$10^4 \cdot k/s$	$E_{A}/(kJmol^{-1})$	$\log k_0$		
	75°C	80 °C	85°C	90°C		0
1b	2,6	4,3	7,05	11,3	104	11,921
1e	2,1 5	3,8	6,6	11,4	116	13,720
Copolymer						
aus 1a + Styrol	2,0	3,45	5,85	9,8	111	13,054

Tab. 1. Kinetische Daten der thermischen Zersetzung von **1b**, **1e** und einem Copolymer aus **1a** und Styrol (Molenbruch von Azogruppen im Copolymer: $0.83 \cdot 10^{-2}$) in DMF, bestimmt durch UV-spektroskopische Messungen bei λ_{max} =297 nm (s. Text)

Zwar ist die Geschwindigkeitskonstante des thermischen Zerfalls bei den in das Copolymer eingebauten Azogruppen durchweg etwas kleiner als bei der Verbindung **1e**, jedoch nicht wesentlich verschieden.

Zur Festlegung der Reaktionsbedingungen für die Pfropfcopolymerisation wurde auch der Zerfall der Azogruppen im Copolymer im Lösungsmittel Toluol bei 80 °C UV-spektroskopisch verfolgt. Die Zerfallskonstante beträgt hier $k=3,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Dieses Ergebnis bestätigt frühere Untersuchungen²¹, wonach der thermische Zerfall der Azodinitrile in unpolaren Lösungsmitteln wesentlich langsamer verläuft.

Copolymerisation

Copolymerisationsbedingungen

Die Copolymerisation der Azoverbindungen mit Styrol wurde bei 10°C in Emulsion mit Natriumlaurylsulfat als Emulgator unter Verwendung des Initiatorsystems Rongalit[®], H₂O₂ und Fe²⁺ durchgeführt²⁶⁻²⁷⁾, wobei im neutralen Medium gearbeitet werden konnte. (Im alkalischen Bereich bestünde die Gefahr einer HCN-Abspaltung unter Zerstörung der Azogruppe.) Um die Konzentration an freien Fe²⁺-Ionen zu verringern und einen gleichmäßigen Verlauf der Reaktion zu gewährleisten, wurde FeSO₄ in 12,5proz. wäßriger Weinsäurelösung eingesetzt. Zur Aufarbeitung wurde das gesamte Reaktionsgemisch in die 10fache Menge Methanol eingetragen und die Emulsion mit einigen Tropfen konz. HCl gebrochen. Die Copolymere wurden aus Toluol/ Methanol umgefällt, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und der Umsatz

gravimetrisch bestimmt. Die Copolymere, die je nach dem Gehalt an Azoverbindung mehr oder weniger gelb bis grünlich gefärbt sind, können in allen für Styrol gebräuchlichen Lösungsmitteln gelöst werden.

Einfluß der Ausgangsmonomermischung auf die Polymerisationsgeschwindigkeit

Für reines Styrol wurde unter den Bedingungen der Copolymerisation gravimetrisch eine vom Umsatz (bis ca. 60%) nahezu unabhängige mittlere Polymerisationsgeschwindigkeit von 19,3%/h ermittelt. Bei Anwesenheit von



Abb. 1. Einfluß der mittleren Azomonomerkonzentration auf die Polymerisationsgeschwindigkeit. (\triangle): Polystyrol; (\bigcirc): Copolymer mit **1a**; (\bigcirc): Copolymer mit **1b**; (\triangle): Copolymer mit **1d**

Tab. Copo	2. Abha	ängigkeit der B tion von 1a, 1b	rutto-Reaktions und 1d mit Sty	igeschwindigkeit rol	von der Zusaı	nmensetzung ^{a)}	der Ausgangsn	nonomermischu	ngen bei der
I	II	III	IV	>	. IV	NII	VIII	IX	×
Vers.	Azo-	Mol-% Azo-	Mol-% Azo-	Mittl. Azo-	Mol-% Azon	nonomer	Mol-% Azo-	Gesamt-	Umsatz/h
Zr.	-ouom	monomer im	monomer in	monomer-	im Copolym	er	monomer im	umsatz	in %
	mer	Ausgangs-	der End-	konzentration	bestimmt du	rch	Copolymer	U in %	
		monomeren-	monomeren-	in Mol-%	UV-Messung	N-Analyse	nach		
		gemisch	mischung				15% Umsatz ^b	•	
55		0,5	0,41	0,46	0,78	0,96	66'0	16,0	8,0
53		1,0	0,81	0,91	2,00	2,07	2,07	15,1	5,0
5		1,0	0,73	0,87	2,30	2,52	2,52	14,9	5,0
58	19	1,0	0,82	0,91	1,15	1,30	2,07	37,4	7,5
65	1	1,9	0,97	1,44	6,15	6,70	7,15	16,2	3,2
18		2,0	C	c)	c)	c	c)	16,4	3,3
2		4,0	2,03	3,02	12,65	13,50	15,1	17,2	2,9
17		5,0	C)	c)	c)	C)	c)	13.1	2,5
67		(1,0	1,14	1,07		0,49	0,21	21,1	7,0
22	1b	2,0	2,14	2,07		0,91	1,21	11,5	2,3
38		(5,0	5,23	5,12	1	1,77	3,7	6,7	1,3
61		(0,5	0,42	0,46	0,83	0,80	0,98	22,0	11,0
99	₹ PI	1,0	0,71	0,86	1,83	1,83	2,63	25,8	8,6
63		2,0	1,25	1,63	3,87	3,82	6,46	29,2	5,9
	Styrol							19,3	19,3

R. Kerber, O. Nuyken und R. Steinhausen

1362

^{a)} Mol-% = Molenbruch × 100.
^{b)} Nach der Methode von Skeist²⁸⁾.
^{c)} Nicht bestimmt.

copolymerisationsfähigen Azoverbindungen wurde in allen Fällen eine Erniedrigung der Polymerisationsgeschwindigkeit beobachtet (Tab. 2, Spalte X und Abb. 1).

Copolymere mit 1a

Es wurden Copolymere unter den in Tab. 2 angegebenen Konzentrationsbedingungen hergestellt, wobei der Umsatz auf ca. 15% begrenzt wurde. Die mit steigender Azomonomerkonzentration zu beobachtende Verlangsamung der Polymerisation ist, wie ein Vergleich der Versuche 53/54 und 58 zeigt, umsatzabhängig, wobei mit steigendem Umsatz die Polymerisationsgeschwindigkeit wieder zunimmt. Diese scheinbare Diskrepanz ist jedoch zwanglos zu erklären: Die Monomermischung wird wegen des bevorzugten Einbaus von **1a** in das Copolymer im Verlauf der Reaktion styrolreicher, wodurch die Polymerisationsgeschwindigkeit ansteigt.

Copolymere mit 1b

Auch hier sinkt die Polymerisationsgeschwindigkeit mit steigender Ausgangskonzentration des Azomonomers. Der Abfall der Geschwindigkeits-Zusammensetzungskurve ist zunächst weniger stark als bei **1a**, sinkt dann aber unter die Werte von **1a** ab, was auf die isolierte CC-Doppelbindung in **1b** (vgl. Abb. 1) zurückgeführt werden kann, die im Vergleich zur konjugierten Vinylgruppe in **1a** reaktionsträger ist.

Copolymere mit 1c

Alle Versuche 1c mit Styrol zu copolymerisieren waren erfolglos. Dieses Ergebnis ist insofern nicht überraschend, als aromatische Nitroverbindungen für ihre starke kettenübertragende und z. T. inhibierende Wirkung bekannt sind²⁸⁾, als deren Ursache die radikalstabilisierenden Delokalisierungsmöglichkeiten des Radikalelektrons anzusehen sind.

Copolymere mit 1d

Der Retardierungseffekt ist hier weniger stark als bei **1a** und **1b**, da die hemmende Wirkung der Verbindung durch die Möglichkeit der zusätzlichen Polymerisation über die isolierte Doppelbindung teilweise kompensiert wird. Für die retardierende Wirkung von Azoverbindungen auf die Geschwindigkeit der radikalischen Polymerisation, die z. B. auch bei der Substanzpolymerisation des Styrols beobachtet wurde^{29,30}, können mehrere Reaktionen verantwortlich gemacht werden.

- (A) Die Vinylgruppe wird angegriffen; dabei bildet sich ein reaktionsträges Radikal, dessen Elektron über das aromatische Azosystem delokalisiert ist. Diese Spezies bleibt jedoch polymerisationsfähig.
- (B) Durch Angriff eines Radikals oder durch die Übertragung eines H-Atoms von der wachsenden Kette auf die Azogruppe wird letztere in eine Hydrazylgruppe überführt, die ihrerseits eher zum Radikalfänger geeignet, denn zu einer Polymerisation befähigt ist.

Während für 1a und 1d beide Reaktionsmöglichkeiten in Betracht kommen, sind für die Verbindung 1b nur die unter (B) genannten Reaktionen zu diskutieren.

$Einflu\beta$ der Ausgangsmonomermischung auf die Zusammensetzung der Copolymere

Die Zusammensetzung der Copolymere wurde mittels Stickstoffanalyse sowie durch UV-Messungen bestimmt. Zur UV-spektroskopischen Gehaltsbestimmung von **1a** und **1d** in den jeweiligen Copolymeren wurde die Absorptionsbande bei 300 nm in Chloroform benutzt und der für die Verbindung **1e** bestimmte Absorptionskoeffizient $\varepsilon = 150001 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ als gültig angenommen. Dabei sind die durch Elementaranalyse bestimmten Werte durchweg höher als die Ergebnisse der UV-Messungen, außerdem nehmen die Abweichungen mit sinkendem N-Gehalt wegen steigender Analysenungenauigkeit zu.

Diese systematischen Unterschiede in den Ergebnissen der beiden Analysenmethoden können vor allem für Copolymere mehrere Ursachen haben:

- (A) Die Extinktionskoeffizienten von 1e und der durch die Copolymerisation entstehenden Azogruppierung sind entgegen der hier gemachten Annahme möglicherweise nicht identisch.
- (B) Die beschriebene Hydrazylbildung wirkt sich auf die UV-Messungen, jedoch nicht auf die Elementaranalyse aus.

Am Copolymer mit 1b waren UV-Messungen nicht möglich, da die im Monomer ungestörte Absorption bei 305 nm in Chloroform im Polymer nur noch als Schulter auftritt.

Die Ergebnisse der Gehaltsbestimmungen befinden sich in der Tab. 2 (Spalten Nr. VI und VII).

Um die Ergebnisse besser vergleichen zu können, wurden die für verschiedene Umsätze ermittelten Copolymerzusammensetzungen nach der Methode von

1364

Skeist³¹⁾ auf 15% Umsatz vereinheitlicht (Tab. 2, Spalte VIII). Die Auftragung der mittleren Monomerausgangskonzentration gegen die Copolymerzusammensetzung in Abb. 2 zeigt, daß **1a** und **1d** bevorzugt, **1b** dagegen unterproportional in das Copolymer eingebaut wird.



Abb. 2. Einfluß der mittleren Azomonomerkonzentration (Mol-% = Molenbruch × 100) auf die Zusammensetzung der Copolymeren bei 15% Umsatz. (\circ): Copolymer mit **1a**; (\bullet): Copolymer mit **1b**; (\triangle): Copolymer mit **1d**

Einfluß der Monomermischung auf das Molekulargewicht

Unter der Voraussetzung, daß sich das Copolymer und reines Polystyrol in Bezug auf ihre Eigenschaften in Lösung ähnlich verhalten, läßt sich aus bekannten $[\eta]$ -M-Beziehungen für Polystyrol über die Viskositätszahl $[\eta]$ auch das mittlere Molekulargewicht der Copolymere abschätzen, zumindest jedoch tendenzielle Veränderungen unter Einfluß der Zusammensetzung der Ausgangsmonomermischung bestimmen.

Zur Berechnung der in der folgenden Tabelle aufgeführten Molekulargewichtsmittel wurde die Beziehung

$$[\eta] = 0.017 \cdot M^{0.69}$$

benutzt³²⁾. Die Messungen wurden an Copolymeren mit **1a** durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 angegeben.

Versuch Nr.	Mol-% 1a im Monomer- gemisch	Mol-% 1 im Polymer (N-Analyse)	U ^{b)} in %	$[\eta]/(\text{cm}^{3}\text{g}^{-1})$	$ar{M}_\eta$
46	0,40	0,85	19,3	34,0	61000
47	0,80	1,65	20,0	31,0	53 300
48	0,80	0,95	39,8	49,5	105000
42	1,80	5,00	18,1	26,5	42400
17	5,0	12,8	12,4	17,0	22300
Polystyrol	0	0	19,3	60,5	140000

Tab. 3. Änderung des \overline{M}_{η} des Copolymers aus **1a** und Styrol mit der Zusammensetzung der Ausgangsmischungen^{a)} (Messungen in Toluol bei 25°C)

^{a)} Mol-% = Molenbruch × 100.

b) U = Umsatz.

Wie ersichtlich, nimmt das Molekulargewicht der Copolymere mit steigendem Anteil der Azoverbindung **1a** stark ab. Eine Zunahme des Molekulargewichts wird dagegen bei höheren Umsätzen beobachtet (Vergleich zwischen Versuchs-Nr. 47 und 48), weil durch den bevorzugten Einbau von **1a** in das Copolymer die Emulsion an **1a** verarmt und dann ein längerkettiges styrolreicheres Copolymer entsteht.

Pfropfcopolymere

Copolymere aus Styrol und polymerisationsfähigen Azoinitiatoren, deren Initiatorgruppen während der Copolymerisation intakt bleiben, wurden zur Herstellung von Pfropfcopolymeren verwendet (Gl. (2) der Einleitung).

Der makromolekulare Initiator wurde in Gegenwart von Acrylnitril ca. 5 Halbwertszeiten unter Reinstickstoff auf 80°C erhitzt. Dazu wurden jeweils 400 mg Initiator in 40 ml Toluol gelöst. Die Konzentration des Acrylnitrils betrug 1,59 mol/l. Das Rohprodukt der Pfropfcopolymerisation wurde in das 10fache Volumen Methanol gegeben, aus DMF/Methanol umgefällt und anschließend im Ölpumpenvakuum bei 50°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Umsatz an Acrylnitril wurde aus der Gewichtszunahme des Polymerenanteils gravimetrisch bestimmt. Zum Vergleich wurde ein Polyacrylnitril unter den Bedingungen der Pfropfcopolymerisation mit dem Initiator 1e hergestellt.

Die Ergebnisse dieser gravimetrischen Bestimmungen zeigt die Tab. 4.

VersNr.	Menge in mg	Initiator ^{a)} in mmol	PACN ^{b)} in mg	mmol ACN mmol Initiator
30	400	0,152	1 622	201,1
31		0,194	2155	209,4
43	400	0,064	644	189,6
49	400	0,053	507	180,3
50	_	0,061	714	220,6
57	400	0,076	734	182,0

Tab. 4. Vergleich der durch die Azoverbindung 1e (Vers. Nr. 31 und 50) und durch den Makroinitiator initiierten Polymerisation von Acrylnitril (ACN)

^{a)} Initiatorgruppen im Fall der Copolymere UV-spektroskopisch bestimmt.

b) Polyacrylnitril.

Dieser Tabelle ist ferner zu entnehmen, daß das Verhältnis Polyacrylnitril (PACN) zu eingesetztem Initiator nahezu unabhängig von der Ausgangsmenge des Initiators und unabhängig davon ist, ob ein polymerer oder niedermolekularer Initiator eingesetzt wird. Die Acrylnitril-Umsätze sind in allen Fällen kleiner als 50%.

Um zunächst rein qualitativ einen Nachweis zu erbringen, daß ein Pfropfcopolymer gebildet worden ist, wurden die Viskositätszahlen $[\eta]$ von Makroinitiator, Polyacrylnitril und dem Produkt der Pfropfcopolymerisation in DMF bestimmt.

Tab. 5. Viskositätszahlen für verschiedene Polymere (Messungen in DMF bei 25°C, Ubbelohde-Viskosimeter)

Versuch Nr.	Substanz	$[\eta]/(\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$
53	Copolymer	19,0
57	Pfropfgemisch	73,0
31	Polyacrylnitril	49,0

Das Rohprodukt der Pfropfcopolymerisation kann sich aus drei Fraktionen zusammensetzen: 1) Aus dem ungepfropften Polystyrol bzw. Copolymer, 2) aus dem Pfropfcopolymer und 3) aus Polyacrylnitril.

Letzteres kann nur entstehen, wenn das beim thermischen Zerfall aus dem Initiatormolekül entstehende 1,1-Dinitriloäthyl-Radikal $[\dot{C}(CH_3)(CN)_2]$ befähigt ist, eine Polymerisation des Acrylnitrils auszulösen.

Die Auftrennung des Polymergemisches erfolgte im Prinzip nach der von O. Fuchs³³⁾ beschriebenen Methode der selektiven Extraktion dünner Polymerfilme, wobei zunächst durch mehrtägige Extraktion mit Chloroform ungepfropftes Polystyrol in Lösung gebracht wurde. Anschließend wurde reines Polyacrylnitril von Pfropfcopolymeren durch Behandlung mit einem Gemisch von 90 Vol-% Nitromethan und 10 Vol-% H₂O (30 min bei 70°C) abgetrennt.

Der verbleibende Film aus Pfropfcopolymeren wurde mit DMF von der Aluminiumfolie abgelöst.

Zur Bestätigung der Selektivität dieser Trennmethode wurden Gemische aus Polystyrol und Polyacrylnitril quantitativ in die Komponenten zerlegt. Außerdem wurde in Parallelversuchen mit Rohpfropfprodukten die Reproduzierbarkeit der Auftrennung bestätigt (in Klammern die Ergebnisse des Parallelversuchs).

Polystyrol	10,0 (12,5) Gew %
Polyacrylnitril	27,0 (22,3) Gew%
Pfropfcopolymer	63,0 (65,2) Gew%

Die Einzelfraktionen wurden IR-spektroskopisch identifiziert.

Das als Pfropfgrundlage dienende Copolymer (Vers. 47) ist durch folgende Daten charakterisiert: Initiatorgehalt: 1,35 Mol-%; \overline{M}_{η} : 53 300. Eingesetzte Menge: 400 mg \approx 0,053 mmol Initiatorgruppen.

Experimenteller Teil

1. Synthese und Charakterisierung der Azo-Monomere

2-(4-Vinylphenylazo)-2-methylmalonodinitril (1a): 3,1 g (0,02 mol) 4-Aminostyrolhydrochlorid werden bei 4°C in 25 ml H₂O und 5 ml konz. HCl gelöst bzw. aufgeschlämmt. Die Diazotierung erfolgt bei 0°C durch Zugabe von 1,4 g NaNO₂ in 5 ml H₂O. Die Diazoniumsalzlösung wird bei 0 bis -5° C zu einer Mischung aus 1,6 g Methylmalonodinitril in 20 ml Äthanol und 18 g Na-Acetat in 40 ml H₂O zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf eine Filternutsche gegeben und vom festen Rückstand abgetrennt. Filtrat und Rückstand werden ausgeäthert, die vereinigten Ätherphasen werden mit MgSO₄ getrocknet. Der Äther wird abgezogen, aus dem öligen Rückstand wird durch Säulenchromatographie (Ål₂O₃+10% H₂O) mit Petroläther und 2–3% Äther die reine Azoverbindung isoliert. Bei Raumtemp. flüssig; Schmp 10–15°C (Petroläther/Äther); Ausb. 25%.

UV (Methanol): 322 nm ($\epsilon = 18100$).

IR (CHCl₃): 915, 985 ($-CH=CH_2$) und 2240 cm⁻¹ (-CN).

MS (70 eV, 20 °C): m/e 77 (C₆H $\frac{1}{5}$), 103 (C₈H $\frac{1}{7}$), 104 (C₈H $\frac{1}{8}$), 131 (C₈H $_7$ —N $\frac{1}{2}$). ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 2,0-2,5$ (m; Phenyl-H), 3,0-3,3 (t; ==CH von Vinyl), 4,4-4,6

(d; = CH_2 von Vinyl) und 7,8 ppm (s; Methyl-H).

$C_{12}H_{10}N_{4}$	(210,2)	Ber.	C 68,55	H 4,79	N 26,65
		Gef.	C 68,46	H 4,85	N 26,86

2-(4-Bromphenylazo)-2-allylmalonodinitril (1b): 0,01 mol 4-Bromanilin werden in 30 ml H_2O und 5ml konz. HCl und 30g Eis gelöst bzw. aufgeschlämmt. Dazu wird eine Lösung von 0,7g NaNO₂ in 20 ml H_2O getropft. Die Diazoniumsalzlösung wird bei 0-5 °C zu einer Mischung von 1,1g 2-Allylmalonodinitril in 15ml Äthanol und 10g Na-Acetat in 25ml H_2O hinzugetropft. Anschließend wird 1/2 h unter Erwärmung auf Raumtemp. nachgerührt. Das feste Rohprodukt wird mit einer Filternutsche abgesaugt und aus Äther/Petroläther umkristallisiert. Schmp 57,3 °C; Ausb. 60%.

UV (CHCl₃): 305 nm ($\varepsilon = 16500$).

IR (CHCl₃): 935, 985 (-CH=CH₂) und 2250 cm^{-1} (-CN).

MS (12 eV, 60°C): m/e 157/155 (BrC₆H₄⁺), 158/156 (Br—C₆H₅⁺), 185/183 (BrC₆H₄N₂⁺). ¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 2,2$ (s; Phenyl-H); 4,0–4,8 (m; ==CH₂ von Allyl und ==CH von Allyl) und 6,8 ppm (d; --CH₂ - von Allyl).

$C_{12}H_9N_4Br$	(289,2)	Ber.	C 49,83	H 3,14	N 19,38
		Gef.	C 50,22	H 2,95	N 19,11

2-(4-Nitrophenylazo)-2-allylmalonodinitril (1c): Wie 1b. Schmp 47,0°C (Petroläther/ Äther). Ausb. 63%.

UV (CHCl₃): 283 nm ($\epsilon = 18500$).

IR (CHCl₃): 940, 990 (--CH=-CH₂), 1345, 1530 (--NO₂) und 2250 cm⁻¹ (--CN). MS (12 eV, 50 °C): m/e 76 (C₆H⁺₄), 122 (NO₂--C₆H⁺₄), 150 (NO₂--C₆H₄--N⁺₂).

¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 1,4-2,0$ (m; Phenyl-H), 4,0-4,8 (m; =CH₂ von Allyl und =CH von Allyl) und 6,8 ppm (d; -CH₂- von Allyl).

$C_{12}H_9N_5O$	(255,2)	Ber.	C 56,45	H 3,56	N 27,44
		Gef.	C 56,26	H 3,28	N 26,78

2-(4-Vinylphenylazo)-2-allylmalonodinitril (1d): Wie 1a. Gelbes Öl; Ausb. 30%. UV (CHCl₃): $325 \text{ nm} (\varepsilon = 14200)$.

IR (CHCl₃): 920, 940, 990 (--CH==CH₂) und 2250 cm⁻¹ (--CN).

MS (70 eV, 20 °C): m/e 77 (C₆H⁺₅), 103 (C₈H⁺₇), 104 (C₈H⁺₈), 131 (C₈H₇N⁺₂).

¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 2,0-2,5$ (m; Phenyl-H), 3,0-3,3 (m; =CH von Vinyl), 5,0-6,0 (m; =CH₂ von Vinyl, =CH und =CH₂ von Allyl) und 7,0 ppm (d; -CH₂-- von Allyl).

$C_{14}H_{12}N_4$	(236,3)	Ber.	C 71,16	H 5,13	N 23,72
		Gef.	C 71,05	H 5,03	N 23,41

2-(4-Methylphenylazo)-2-methylmalonodinitril (1e): Wie 1b. Schmp 62°C (Petroläther/ Äther). Ausb. 60%.

UV (CHCl₃): 300 (ϵ = 15000) und 383 nm (ϵ = 350).

IR (CHCl₃): 2250 cm^{-1} (--CN).

MS (12 eV, 70 °C): m/e 53 (CH₃CCN⁺), 65 (CH(CN)⁺₂), 91 (C₇H⁺₇), 92 (C₇H⁺₈), 119 (C₇H₇N⁺₂).

¹H-NMR (CDCl₃): $\tau = 2,0-2,7$ (m; Phenyl-H), 7,5 (s; arom. Methyl-H), 7,9 (s; aliph. Methyl-H).

$C_{11}H_{10}N_4$	(198,2)	Ber.	C 66,64	H 5,08	N 28,27
		Gef.	C 66,72	H 5,11	N 28,31

- ¹⁾ G. Smets, R. Hart, Fortschr. Hochpolym. Forschung **2**, 199 (1960), und dort angegebene Literatur
- ²⁾ G. Smets, A. E. Woodward, J. Polym. Sci. 14, 126 (1954)
- ³⁾ M. van Beylen, G. Smets, Makromol. Chem. **69**, 140 (1963)
- ⁴⁾ R. J. Ceresa, Polymer 1, 397 (1960)
- ⁵⁾ A. V. Tobolsky, A. Rembaum, J. Appl. Polym. Sci. 8, 307 (1964)
- ⁶⁾ N. Z. Erdy, C. F. Ferraro, A. V. Tobolsky, J. Polym. Sci., Part A-1, 8, 763 (1970)
- ⁷⁾ B. M. Baysal, W. T. Short, A. V. Tobolsky, J. Polym. Sci., Part A-1, 10, 909 (1972)
- ⁸⁾ H. S. Kolshikov, L. K. Yaroslav, Vysokomol. Soedin. 8, 2018 (1966)
- ⁹⁾ R. A. Barabashina, L. S. Boguslavskaja, Khim. Promst. (Moskau) 1973, 176
- ¹⁰ W. A. Putschin, S. A. Woronow, M. S. Britan, L. P. Manner, Sint. Fiz. Khim. Polim. 14, 39 (1974)
- ¹¹⁾ P. F. Markovskoja, W. J. Schukowski, Sint. Fiz. Khim. Polim. 14, 160 (1974)
- ¹²⁾ H. Samarian, Dissertation, Berlin 1973
- ¹³⁾ J. Furukawa, S. Takamori, S. Yamashita, Angew. Makromol. Chem. 1, 92 (1967)
- ¹⁴⁾ D. A. Smith, Makromol. Chem. 103, 301 (1967)
- ¹⁵⁾ B. Vollmert, H. Bolte, Makromol. Chem. 36, 17 (1960)
- ¹⁶⁾ J. J. Laverty, Z. G. Gardlund, Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 15, 306 (1974)

- ¹⁷⁾ M. H. George, J. R. Ward, J. Polym. Sci., Part A-1, 11, 2909 (1973)
- ¹⁸⁾ O. Nuyken, Diplomarbeit, Berlin 1966
- ¹⁹⁾ R. Kerber, O. Nuyken, Makromol. Chem. 164, 183 (1973)
- ²⁰⁾ R. Kerber, O. Nuyken, V. Pasupathy, Makromol. Chem. **170**, 155 (1973)
- ²¹⁾ R. Kerber, O. Nuyken, R. Steinhausen, Makromol. Chem. 175, 3225 (1974)
- ²²⁾ L. Forman, S. M. Elvain, J. Amer. Chem. Soc. 26, 1436 (1940)
- ²³⁾ W. A. Sanders, R. A. Williams, J. Amer. Chem. Soc. 79, 3712 (1957)
- ²⁴⁾ J. H. Boyer, H. Abul, J. Amer. Chem. Soc. 81, 2136 (1959)
- ²⁵⁾ R. Meyer, P. Bock, Justus Liebigs Ann. Chem. 347, 98 (1906)
- ²⁶⁾ F. Patat, R. Jancke, R. Kerber, Makromol. Chem. 26, 252 (1958)
- ²⁷⁾ R. Kerber, X. Gregory, Makromol. Chem. 68, 100 (1963)
- ²⁸⁾ I. S. Woloschanowski, J. X. Anisimov, S. S. Insantschew, Sint. Fiz. Khim. Polim. 14, 239 (1974)
- ²⁹⁾ D. Braun, G. Arcache, Makromol. Chem. **148**, 119 (1971)
- ³⁰⁾ D. Braun, G. Arcache, R. J. Faust, W. Neumann, Makromol. Chem. 114, 51 (1968)
- ³¹⁾ I. Skeist, J. Amer. Chem. Soc. 68, 1781 (1946)
- ³²⁾ P. Outer, C. I. Carr, B. H. Zimm, J. Chem. Phys. 18, 830 (1958)
- ³³⁾ O. Fuchs, Z. Elektrochem. 60, 229 (1956)