

## Neue photoreaktive Polymere mit seitenständigen Dimethylmaleinimid-Gruppen

### I. Radikalische Homo- und Copolymerisation von N-(5-Methyl-3-oxa-4-oxo-hexen-5-yl)-dimethylmaleinimid

Joseph Berger und Hans Zweifel

(Eingegangen am 6. September 1982)

#### ZUSAMMENFASSUNG:

Die Homopolymerisation von N-(5-Methyl-3-oxa-4-oxo-hexen-5-yl)-dimethylmaleinimid (DMI-MA) führt zu linearen Polymethylmethacrylaten mit seitenständigen lichtvernetzbaaren Dimethylmaleinimid-Gruppen. Dabei nimmt die  $\text{—C=C—}$  Doppelbindung des Imidylrestes infolge sterischer Hinderung durch die beiden Methylsubstituenten, selbst bei Umsätzen von über 90%, nicht an der Reaktion teil. Für die Homopolymerisation wurde die Polymerisationsgeschwindigkeitskonstante bestimmt zu  $k_p/k_t^{0.5} = 2,0 - 2,2 \cdot 10^{-2}$  (65 °C, Toluol, AIBN); die Aktivierungsenergie beträgt  $E_a = 62,36 \pm 2 \text{ kJ/mol}^{-1}$ .

Aus den Copolymerisationen der Monomerpaaare DMI-MA/Methacrylsäure (MAS), DMI-MA/Methylmethacrylat (MMA) und DMI-MA/Ethylacrylat (EA) ergaben sich folgende Copolymerisationsparameter: DMI-MA ( $r_1$ ) : MAS ( $r_2$ ) =  $1,36 \pm 0,06 : 0,77 \pm 0,06$ ; DMI-MA ( $r_1$ ) : MMA ( $r_2$ ) =  $1,16 \pm 0,17 : 0,475 \pm 0,17$  und DMI-MA ( $r_1$ ) : EA ( $r_2$ ) =  $1,60 \pm 0,15 : 0,44 \pm 0,15$ .

#### SUMMARY:

The homopolymerisation of N-(5-methyl-3-oxa-4-oxo-hexen-5-yl)-dimethylmaleimide (DMI-MA) leads to linear poly(methylmethacrylates) with pendant lightsensitive dimethylmaleimide groups. Due to steric hindrance of the methyl substituents, the carbon-double bond is not involved in the reaction, even at conversions of over 90%. The reaction velocity constant for the homopolymerisation is  $k_p/k_t^{0.5} = 2,0 - 2,2 \cdot 10^{-2}$  (65 °C, toluene, AIBN) and the activation energy  $E_a = 62,36 \pm 2 \text{ kJ/mol}^{-1}$ .

Measurement of the copolymerisation reactivity ratios for the monomer pairs DMI-MA/methacrylic acid (MAS), DMI-MA/methylmethacrylate (MMA) and DMI-MA/ethylacrylate (EA) gave the following values: DMI-MA ( $r_1$ ) : MAS ( $r_2$ ) =  $1,36 \pm 0,06 : 0,77 \pm 0,06$ ; DMI-MA ( $r_1$ ) : MMA ( $r_2$ ) =  $1,16 \pm 0,17 : 0,475 \pm 0,17$  and DMI-MA ( $r_1$ ) : EA ( $r_2$ ) =  $1,60 \pm 0,15 : 0,44 \pm 0,15$ .

## 1. Einleitung

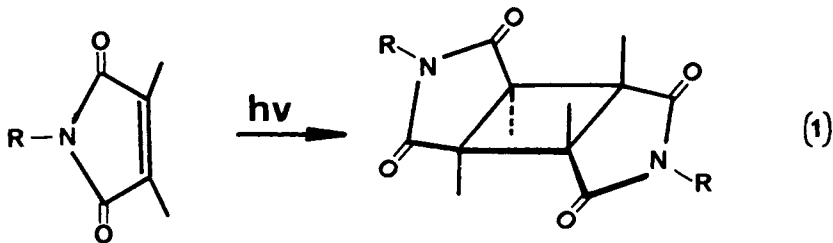
Die Herstellung und photochemische Untersuchung von Makromolekülen mit seitenständigen Zimtsäuregruppen führte zur Entwicklung lichtvernetzbarer Polymerer, die einerseits in der Drucktechnik zur Herstellung von Offsetdruckplatten und andererseits in der Elektronik zur Herstellung miniaturisierter Bauteile vielfältigen Einsatz gefunden haben. Üblicherweise werden zu ihrer Synthese hydroxylgruppen-tragende Polymere, vorzugsweise auf der Basis von Polyvinylalkohol, mit Zimtsäurechlorid umgesetzt<sup>1-4</sup>.

Die direkte radikalische Polymerisation des Zimtsäurevinylesters ist zur Gewinnung derartiger Polymerer wenig geeignet, da durch partielle Cyclopolymerisation ein Verbrauch der lichtempfindlichen Doppelbindung eintritt, was zu einer Erniedrigung der Photoempfindlichkeit führt<sup>5</sup>. Diese Erscheinung läßt sich allerdings durch Einführen von Substituenten an der Zimtsäuredoppelbindung verhindern<sup>6</sup>. Ferner kann  $\beta$ -Vinyl-oxy-ethyl-zimtsäureester durch kationische Polymerisation selektiv in Polymere mit seitenständigen Zimtsäuregruppen übergeführt werden<sup>7</sup>.

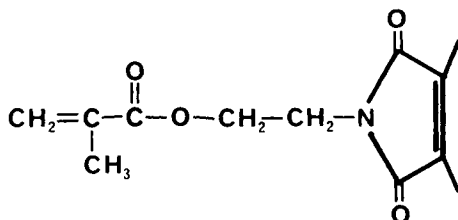
Die bisherigen Arbeiten zeigen, daß dem Aufbau dieser Polymeren enge Grenzen gesetzt sind. Überdies tritt bei Zimtsäure-Derivaten neben der gewünschten photoinitierten Cycloaddition auch trans-cis-Isomerisierung ein, wodurch die Photoempfindlichkeit der Produkte herabgesetzt wird<sup>8-10</sup>.

Diese Probleme lassen sich umgehen, wenn für die Synthese der lichtempfindlichen Polymeren Monomere verwendet werden, die zwei spezifisch aktivierbare Doppelbindungen besitzen, wovon die eine rein chemisch, die andere rein photochemisch reagiert, wodurch der Polymeraufbau und die Photovernetzung sauber voneinander getrennt werden können.

Es ist bekannt, daß einerseits tetra-substituierte Olefine praktisch keiner radikalischen Polymerisation zugänglich sind<sup>11</sup> und andererseits Dimethylmaleinimide unter UV-Bestrahlung gemäß Gl. (1) dimerisieren<sup>12-14</sup>, wobei durch die Ringstruktur eine cis-trans-Isomerisierung ausgeschlossen ist:



Daher war zu erwarten, daß sich mit olefinischen Monomeren mit Dimethylmaleinimidsubstituenten neue Möglichkeiten zur Gewinnung photovernetzbarer Polymerer eröffnen. Besonders wertvoll erwies sich dabei das N-(5-Methyl-3-oxa-4-oxo-hexen-5-yl)-dimethylmaleinimid (I) (DMI-MA), das als Veresterungsprodukt von Methacrylsäure mit 2-Hydroxyethylmaleinimid erstmals von M. Baumann et al. beschrieben wurde<sup>15,16</sup>:



In der vorliegenden Arbeit wird auf die Herstellung der Homo- und Copolymeren sowie die Bestimmung reaktionskinetischer Daten dieses „bifunktionellen“ Monomeren eingegangen.

Über die photochemisch induzierte Vernetzung solcher Polymerer wird in einer zweiten Mitteilung umfassend berichtet.

## *2. Experimenteller Teil*

Die Herstellung von N-(5-Methyl-3-oxa-4-oxo-hexen-5-yl)-dimethylmaleinimid (I) erfolgte nach M. Baumann et al.<sup>15</sup> durch Umsetzen von Dimethylmaleinsäureanhydrid mit Ethanolamin in der Schmelze und anschließender sauer katalysierter Veresterung des N-(2-Hydroxyethyl-dimethylmaleinimid) mit Methacrylsäure. Das Produkt wurde durch fraktionierte Destillation gereinigt. Die für die Bestimmung der Copolymerisationsparameter verwendeten Monomeren wurden ebenfalls fraktioniert und ihr Reinheitsgrad durch GC-Analyse überprüft.

Viskositätsbestimmungen wurden mittels eines Ubbelohde-Viskosimeters durchgeführt, die Viskosität der Reaktionslösungen bei der Polymerisation bis zu hohen Umsätzen mit einem Haake-Viskotester VT 81 mit Frequenzwandler (Messung bei 20 °C) ermittelt und die  $\bar{M}_w$ -Werte durch Lichtstreuung mit einem Chromatrix-KMX-6-Gerät bestimmt.

Die GPC-Messungen wurden mit einem Waters-Gerät, ausgerüstet mit zwei bimodalen Zorbax-Säulen (DuPont), UV- und Refraktometer-Detektoren, durchgeführt und mit dem Waters Data-Modul ausgewertet. Als Eichstandards dienten fraktionierte PMMA-Proben der Pressure Chemical Company mit  $\bar{M}_w$  von  $2,9 \cdot 10^4$  bis  $5 \cdot 10^5$ .

*Homopolymerisation von DMI-MA*

Die Polymerisation erfolgte in einem thermostatisierbaren 500 ml-Doppelmantelgefäß mit Bodenauslaß-Ventil, versehen mit U-Rührer, Rückflußkühler und Zutropftrichter.

70 g DMI-MA wurden in 120 ml 1-Acetoxy-2-ethoxy-ethan im Reaktionsgefäß gelöst und im Zutropftrichter eine Lösung von 0,35 g  $\alpha, \alpha'$ -Azobisisobutyronitril (AIBN) in 10 ml desselben Lösungsmittels vorgelegt. Die Apparatur wurde darauf mehrmals mit Stickstoff gespült und die Reaktionslösung auf 70 °C erwärmt. Anschließend ließ man die Initiatorlösung innerhalb von ca. 3 s zulaufen und regulierte die Innentemperatur erneut auf 70 °C ein, wo sie 6 h belassen wurde. Dann wurde die Reaktion abgebrochen und das Produkt durch Eingießen des Reaktionsgemisches in 5 l Hexan gefällt. Nach dem Filtrieren und Trocknen erhielt man ein weißes, rieselfähiges Polymeres in quantitativer Ausbeute.

$(C_{12}H_{15}NO_4)_n$ (237,26) <sub>n</sub>	Ber.	C 60,75	H 6,37	N 5,90
	Gef.	C 60,72	H 6,31	N 5,88
	$[\eta]_{\text{intr}} = 0,489$ (dl/g) (CHCl <sub>3</sub> bei 25 °C)			
	$T_g = 50$ °C (DSC)			

*Copolymerisation von DMI-MA mit Ethylacrylat (EA)*

DMI-MA: EA = 0,8 : 0,2 mol

Reaktionsführung und Reaktionsbedingungen analog der Homopolymerisation von DMI-MA.

Ansatz: 63,31 g DMI-MA, 6,69 g EA und 130 ml 1-Acetoxy-2-ethoxy-ethan. Initiator AIBN, 0,35 g.

$(C_{10,6}H_{13,6}N_{0,8}O_{3,6})_n$ (209,83) <sub>n</sub>	Ber.	C 60,68	H 6,53	N 5,34
	Gef.	C 60,61	H 6,55	N 5,58
	$[\eta]_{\text{intr}} = 0,225$ (dl/g) (CHCl <sub>3</sub> bei 25 °C)			
	$T_g = 75$ °C (DSC)			

*Copolymerisation von DMI-MA mit Methylmethacrylat (MMA)*

DMI-MA : MMA = 0,8 : 0,2 mol

Reaktionsführung und Reaktionsbedingungen analog der Homopolymerisation von DMI-MA.

Ansatz: 63,31 g DMI-MA, 6,69 g MMA und 130 ml 1-Acetoxy-2-ethoxy-ethan. Initiator AIBN, 0,35 g.

## Photoreaktive Polymere mit seitenständigen Dimethylmaleinimid-Gruppen

$(C_{10,6}H_{13,6}N_{0,8}O_{3,6})_n$ (209,83) <sub>n</sub>	Ber.	C 60,68	H 6,53	N 5,34
	Gef.	C 60,57	H 6,51	N 5,40
	$[\eta]_{\text{intr}}$	= 0,28 (dl/g) (CHCl <sub>3</sub> bei 25 °C)		
	$T_g$	= 51 °C (DSC)		

### Copolymerisation von DMI-MA mit Methacrylsäure (MAS)

DMI-MA : MAS = 0,636 : 0,364 mol

Reaktionsführung analog der Homopolymerisation von DMI-MA.

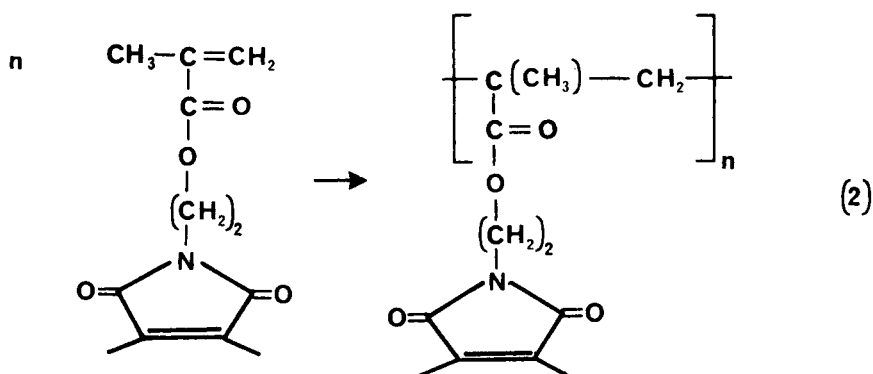
Reaktionsbedingungen: 65 °C, 24 h.

Ansatz: 56 g DMI-MA, 14 g MAS und 130 ml Lösungsmittelgemisch Methylethylketon/Methylcellosolve 1 : 1. Initiator AIBN, 0,35 g.

$(C_{9,09}H_{11,72}N_{0,64}O_{3,27})_n$ (182,23) <sub>n</sub>	Ber.	C 59,90	H 6,48	N 4,89
	Gef.	C 59,85	H 6,37	N 4,86
	$[\eta]_{\text{intr}}$	= 0,22 (dl/g) (MEK/MCS 1 : 1, 25 °C)		
	$T_g$	= 105 °C (DSC)		

### 3. Homopolymerisation von DMI-MA

#### 3.1 Evaluierung der Geschwindigkeitskonstanten $k_p/k_t^{0,5}$



Für die Polymerisationsgeschwindigkeit  $v_p$  gilt Gl. (3):

$$v_p = k_p (f k_d [I]/k_t)^{0,5} [M] \quad (3)$$

die in logarithmierter Form übergeht in:

$$\log v_p = \log(k_p/k_t^{0,5}) + 0,5 \log[I] + 0,5 \log(fk_d) + \log[M] \quad (4)$$

worin  $k_p$  die Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion,  $f$  die Effizienz der Initiierung,  $k_d$  die Geschwindigkeitskonstante der Initiierung,  $[I]$  die Konzentration des Initiators,  $k_t$  die Geschwindigkeitskonstante der Termination und  $[M]$  die Konzentration des Monomeren bedeutet.

Zur Bestimmung dieser Größen wurde DMI-MA in Toluol als Lösungsmittel mit verschiedenen Initiatorkonzentrationen (0,1; 0,5 und 1 Gew.-% AIBN, bezogen auf das Monomere) homopolymerisiert, wobei die Monomerkonzentration 10 Gew.-%, bezogen auf das Volumen des Lösungsmittels und die Reaktionstemperatur 65 °C betrug. Dabei wurden nach verschiedenen Zeitintervallen Proben entnommen und durch Eingießen in Hexan isoliert. Die so ermittelten Zeit/Umsatzkurven sind in Abb. 1 wiedergegeben.

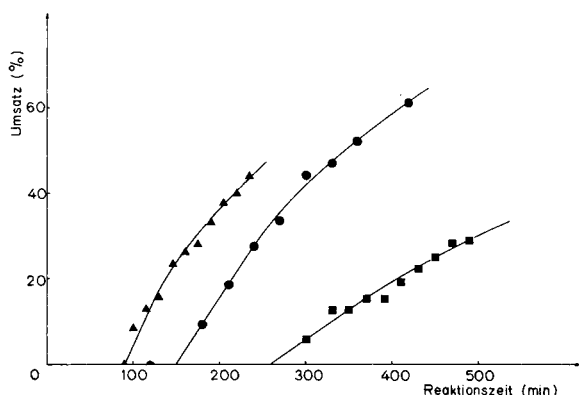


Abb. 1. Umsatzkurven der DMI-MA-Homopolymerisation in Toluol (65 °C) bei verschiedenen Initiator-Konzentrationen; (▲) = 1,0% AIBN, (●) = 0,5% AIBN, (■) = 0,1% AIBN.

Aus diesen Zeit/Umsatz-Kurven kann durch Ermittlung der Steigung im Anfangsbereich die jeweilige Polymerisationsgeschwindigkeit  $v_p$  im stationären Zustand bestimmt werden. In Tab. 1 sind diese Werte in Abhängigkeit der jeweiligen Initiatorkonzentration zusammengestellt.

Die Darstellung von  $\log v_p$  gegen  $\log[I]$  ergibt gemäß Gl. (4) eine Gerade mit der Steigung 0,5, d. h. die erwartete Proportionalität von  $v_p = f[I]^{0,5}$  ist erfüllt.

Tab. 1. Reaktionsgeschwindigkeit der DMI-MA-Homopolymerisation in Abhängigkeit von der Initiatorkonzentration (AIBN, 65 °C, Toluol).

[I] (% G/V)*	$v_p$ (%/min)	[I] (mol/g)	$v_p$ mol/g · min	log [I]	log $v_p$
1,0	$42,18 \cdot 10^{-2}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$1,78 \cdot 10^{-6}$	-4,21	-5,75
0,5	$29,86 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$1,26 \cdot 10^{-6}$	-4,52	-5,90
0,1	$13,74 \cdot 10^{-2}$	$0,6 \cdot 10^{-5}$	$0,58 \cdot 10^{-6}$	-5,21	-6,24

\* G/V = Gewicht/Volumen.

Extrapoliert man  $\log v_p$  gegen  $\log [I] = 0$ , so erhält man aus Abb. 2 für  $\log v_{po} = -3,69$  ( $\text{mol min g}^{-1}$ ) entsprechend  $\log v_{po} = -5,47$  ( $\text{mol} \cdot \text{s g}^{-1}$ ) (5).

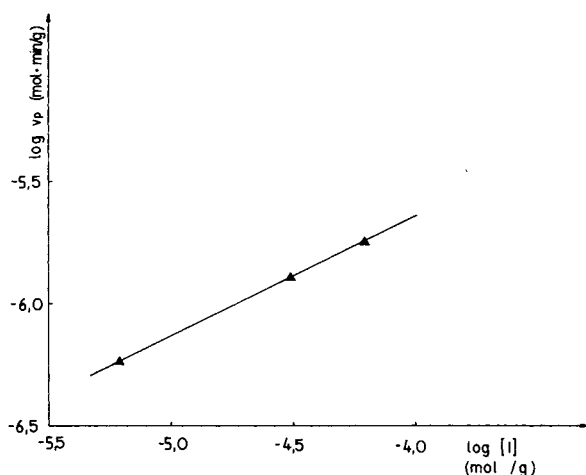


Abb. 2. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der DMI-MA-Homopolymerisation von der Initiator-Konzentration (65 °C, Toluol).

Die aus der Literatur bekannte<sup>10</sup> Geschwindigkeitskonstante  $k_d$  der Initiierung beträgt für AIBN als Initiator und Toluol als Lösungsmittel bei einer Reaktionstemperatur von 65 °C:  $k_d = 2,13 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (6).

Die Konzentration des Monomeren in den Versuchen ist:  $[M]_0 = 4,22 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$  (7). Durch Einsetzen der Werte von (5), (6) und (7) in Gl.

(4) erhält man bei  $[I] = 0$  und einer Zerfallseffizienz des Initiators von 0,6–0,7 folgende Beziehung für  $k_p/k_t^{0,5}$ :

$$k_p/k_t^{0,5} = 2 - 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ (Toluol, AIBN, } 65^\circ\text{C)} \quad (8)$$

### 3.2 Bestimmung der Aktivierungsenergie und des Frequenzfaktors

Die Gesamtaktivierungsenergie und der Frequenzfaktor der Homopolymerisation von DMI-MA in Toluol als Lösungsmittel wurden dadurch ermittelt, daß DMI-MA bei verschiedenen Reaktionstemperaturen ( $55^\circ\text{C}$ ,  $65^\circ\text{C}$ ,  $80^\circ\text{C}$  und  $92^\circ\text{C}$ ) polymerisiert wurde, wobei die Monomerkonzentration 10 Gew.-%, bezogen auf das Volumen des Lösungsmittels und die Initiatorkonzentration 0,5% AIBN, bezogen auf das Monomere, betrug. Abb. 3 gibt die gemessenen Zeit/Umsatzkurven dieser Untersuchungen wieder.

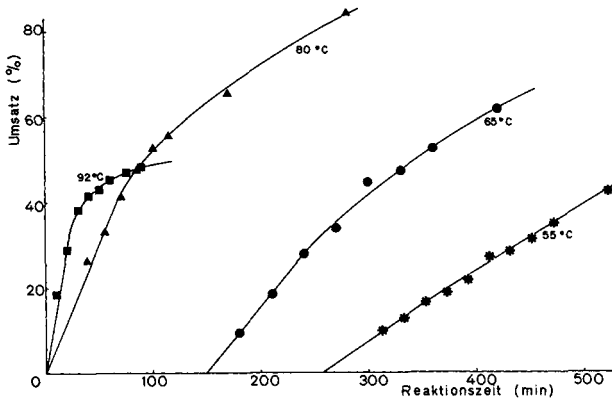


Abb. 3. Umsatzkurven der DMI-MA-Homopolymerisation in Toluol bei verschiedenen Reaktionstemperaturen.

Durch Auswertung dieses Diagramms erhält man die in Tab. 2 aufgeführten Werte für die Polymerisationsgeschwindigkeiten.

Aus diesen Daten kann das Arrhenius-Diagramm für die DMI-MA-Homopolymerisation gemäß Abb. 4 erstellt werden.



Tab. 2. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der DMI-MA-Homopolymerisation von der Reaktionstemperatur (10% G/V DMI-MA in Toluol, 0,5% AIBN).

T (K)	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$v_p$ (%/min)	$\log v_p$
328	3,05	0,17	-0,76
338	2,96	0,31	-0,51
353	2,83	0,61	-0,21
365	2,74	1,58	0,20

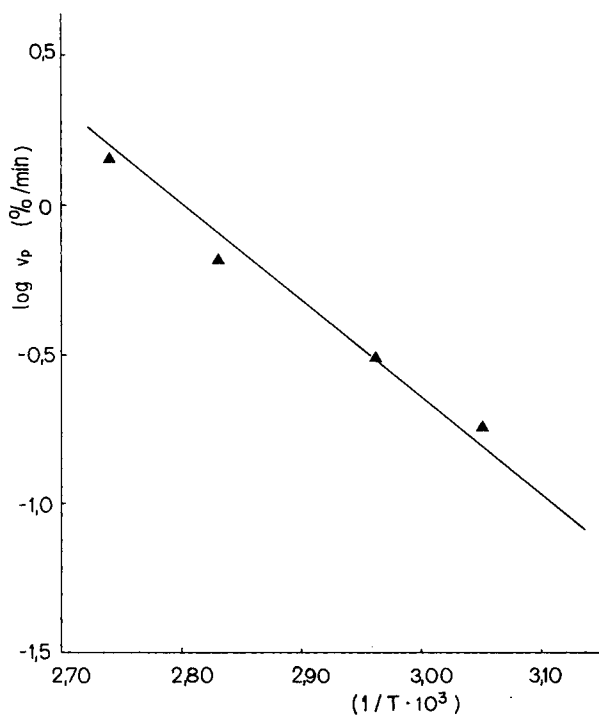


Abb. 4. Arrhenius-Diagramm für die DMI-MA-Homopolymerisation in Toluol.

## Die Lösung der Arrhenius-Gleichung (9)

$$\log v_p = \frac{-E_a}{2,3 RT} + A \quad (9)$$

durch Einsetzen der aus Abb. 4 ermittelten Werte ergibt für  $E_a = 62,36 \pm 2$  kJ mol<sup>-1</sup> und für den Frequenzfaktor  $A = 9,12 \cdot 10^8$  (gültig für die Homopolymerisation von DMI-MA in Toluol).

## 3.3 Einfluß der Reaktionstemperatur auf die Molmasse

Unter der Voraussetzung, daß Kettenübertragungsreaktionen vernachlässigbar sind, gilt für die Beziehung zwischen dem Polymerisationsgrad  $\bar{X}_n$  und der Reaktionstemperatur T folgende Gleichung:

$$\frac{d \ln \bar{X}_n}{dT} = \frac{E_p - \frac{E_t}{2} - \frac{E_d}{2}}{RT^2} \quad (10)$$

Darin bedeuten  $E_p$  die Aktivierungsenergie der Wachstums-,  $E_t$  der Terminations- und  $E_d$  diejenige der Initiierungsreaktion. Da bei einer radikalisch initiierten Polymerisation

$$E_p - \frac{E_t}{2} - \frac{E_d}{2} < 0 \quad \text{sein muß}^{17}, \quad (11)$$

gilt für

$$\frac{d \ln \bar{X}_n}{dT} < 0 \quad (12)$$

Zur Bestimmung dieser Größen wurde DMI-MA in Toluol als Lösungsmittel bei verschiedenen Reaktionstemperaturen polymerisiert (55 °C, 65 °C, 80 °C und 92 °C), wobei die Monomerkonzentration 10 Gew.-% bezogen auf das Lösungsmittel und die Initiatorkonzentration 0,5 % AIBN bezogen auf das Monomere, betrug. Die Polymerisationen wurden bei einem Umsatz von <30% abgebrochen und die Produkte durch Eingießen in Hexan isoliert. Die inhärente Viskosität der verschiedenen Polymeren kann als Maß für  $\bar{X}_n$  verwendet werden. Abb. 5 zeigt die gemäß Gl. (12) ermittelte Beziehung zwischen der Molmasse und der Reaktionstemperatur, woraus die Bestätigung für besagte Gleichung hervorgeht. Dies bedeutet, daß keine meßbaren Übertragungsreaktionen durch das Monomere oder Polymere stattfinden.

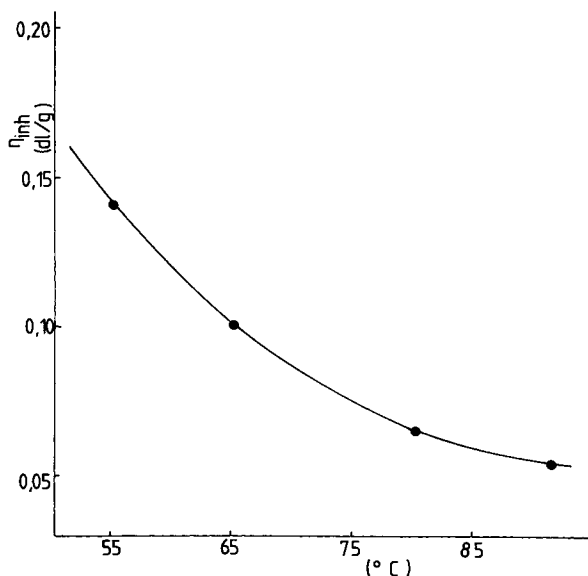


Abb. 5. Abhängigkeit der inhärenten Viskosität von DMI-MA-Homopolymeren von der Reaktionstemperatur.

### 3.4 Bestimmung der Molmasse

Durch die Untersuchung des Einflusses der Lösungsmittelkonzentration auf die Molmasse des resultierenden Polymeren bei der Homopolymerisation von DMI-MA kann die Molmasse des Polymeren unter „lösungsmittelfreien“ Reaktionsbedingungen ermittelt werden, d. h. in einem Zustand, wo keine Übertragung durch das Lösungsmittel stattfindet.

DMI-MA wurde daher in Toluol als Lösungsmittel in verschiedenen Monomerkonzentrationen (3, 10 und 20%, bezogen auf das Volumen des Lösungsmittels) bei 65°C und einer Initiatorkonzentration von 0,5% AIBN, homopolymerisiert. Abb. 6 gibt die gemessenen Zeit/Umsatzkurven dieser Untersuchungen wieder. Bei ca. 30% Umsatz wurde jeweils eine Probe genommen und durch Eingießen in Hexan isoliert. Von diesen Proben wurde nun die Grenzviskosität bestimmt, deren Werte in Tab. 3 zusammengefaßt sind.

Ersetzt man in der Kuhn-Mark-Houwink-Gleichung (17)  $\bar{M}_w$  durch den mittleren Polymerisationsgrad  $\bar{X}_n$  (gültig unter der vereinfachenden An-

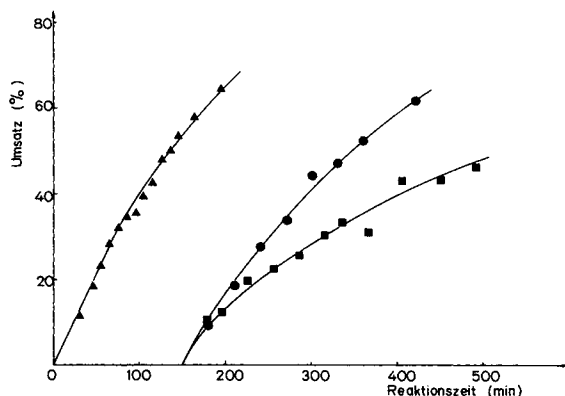


Abb. 6. Umsatzkurven der DMI-MA-Homopolymerisation in Toluol (65°C) bei verschiedenen Monomer-Konzentrationen; (■) = 3% DMI-MA, (●) = 10% DMI-MA, (▲) = 20% DMI-MA.

nahme, daß  $\bar{M}_w = \bar{M}_n$ ), so gilt:  $[\eta] = K \cdot (M_r \cdot \bar{X}_n)^a$  (13). Die für K und a ermittelten Werte können Tab. 6 entnommen werden (s. a. Abschnitt 5). Setzt man diese Werte in Gleichung (13) ein, so erhält man für das Homopolymere DMI-MA (Molmasse des Monomeren  $M_r = 237,26$ ):

$$[\eta] = 71,28 \cdot 10^{-4} \cdot \bar{X}_n^{0,5} \quad (14)$$

und

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{0,51 \cdot 10^{-4}}{([\eta])^2} \quad (15)$$

Tab. 3 enthält die nach Gleichung (15) bestimmten Werte.

Mittels nachfolgender vereinfachter Gl. (16) kann der Einfluß der Übertragung des Lösungsmittels auf die Molmasse des Polymeren beschrieben werden:

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \left( \frac{1}{\bar{X}_{no}} \right) + C_s \frac{[S]}{[M]} \quad (16)$$

In dieser Gleichung bedeuten  $C_s$  die Übertragungskonstante des Lösungsmittels,  $[S]$  die Konzentration des Lösungsmittels und  $[M]$  die Konzentration des Monomeren. Durch Extrapolation von  $1/\bar{X}_n$  nach  $[S]/[M] = 0$  läßt sich  $\bar{X}_{no}$  gemäß Abb. 7 bestimmen, das den theoretisch erreichbaren Polymerisa-

Tab. 3. Bestimmung der theoretischen Molmasse für die Homopolymerisation von DMI-MA (0,5% AIBN, 65 °C, Toluol).

DMI-MA (% G/V)	[S]/[M] (mol)	[ $\eta$ ] (dl/g)	$1/\bar{X}_n \cdot 10^3$
3	83,3	0,062	13,23
10	23,2	0,102	4,88
20	10,3	0,139	2,63

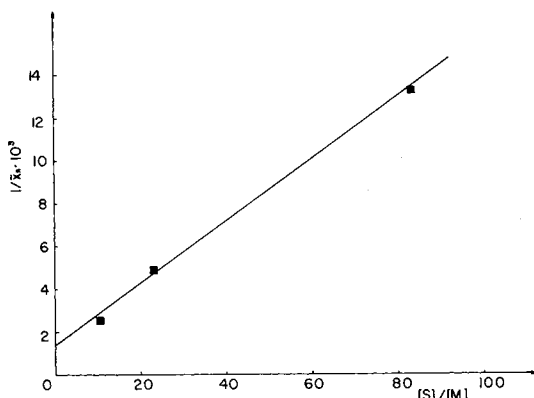


Abb. 7. Abhängigkeit des reziproken Wertes des Polymerisationsgrades  $1/\bar{X}_n$  vom Verhältnis Lösungsmittel/Monomeres  $[S]/[M]$  bei der DMI-MA-Homopolymerisation in Toluol (65 °C).

tionsgrad bei Nichtberücksichtigung von Lösungsmiteleinflüssen angibt. Für die Homopolymerisation von DMI-MA findet man damit für  $\bar{X}_{no} = 714$  und  $\bar{M}_{no} = 1,7 \cdot 10^5$ .

### 3.5 Homopolymerisation von DMI-MA zu hohen Umsätzen

Für die technische Herstellung von Polymeren mit seitenständigen DMI-Gruppen ist es von besonderer Wichtigkeit, daß die Polymerisation von DMI-MA selbst bei hohen Umsätzen und Monomerkonzentrationen zu unvernetzten Produkten führt. Daher wurde die Homopolymerisation von

DMI-MA in 1-Acetoxy-2-ethoxyethan bei 70 °C und einer Monomerkonzentration von 35 Gew.-%, bezogen auf das Volumen des Lösungsmittels bei einer Initiatorkonzentration von AIBN = 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Monomere, untersucht. Im Verlauf der Reaktion wurden nach verschiedenen Zeitabschnitten Proben entnommen, durch Ausfällen in Hexan isoliert und anschließend charakterisiert.

Molekulargewicht (Streulichtmessung) und Dispersität  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  (GPC, PMMA-Standards, s. Exp. Teil) nehmen in der für eine radikalisch initiierte Polymerisation zu erwartenden Art zu, wobei die zunehmende Viskosität der Reaktionslösung (bestimmt bei 20 °C) bis zu 1800 mPa · s keinen signifikanten Einfluß auf  $\bar{M}_w$  ausübt. Die Meßdaten sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 4. DMI-MA-Homopolymerisation zu hohen Umsätzen (35% G/V DMI-MA in 1-Acetoxy-2-ethoxy-ethan, 70 °C, 0,5% AIBN).

Reaktions- dauer (min)	Umsatz (%)	Viskosität der Reaktions- lösung (20 °C) (mPa · s)	$\bar{M}_w^a$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^b$
5	1,83			
10	15,51		210 000	1,80
15	20,17	33	220 000	1,87
20	29,83	40	250 000	2,01
40	52,61	171	240 000	1,96
60	66,64	355	260 000	2,06
120	82,58	943	290 000	2,34
180	93,65	1 300	290 000	2,43
360	97,25	1 735	290 000	2,56

<sup>a</sup> Streulichtmessung.

<sup>b</sup> GPC-Analyse.

Abb. 8 zeigt das GPC-Diagramm (UV-Detektor) der Fraktion, welche nach 20 min Reaktionsdauer isoliert wurde (s. Tab. 4).

Die Molekulargewichtsverteilung ist für alle Proben ähnlich.

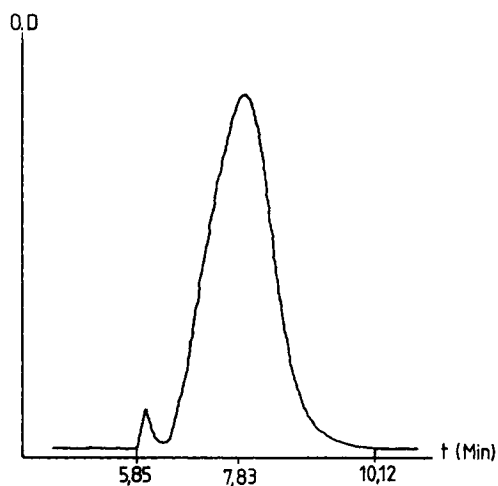
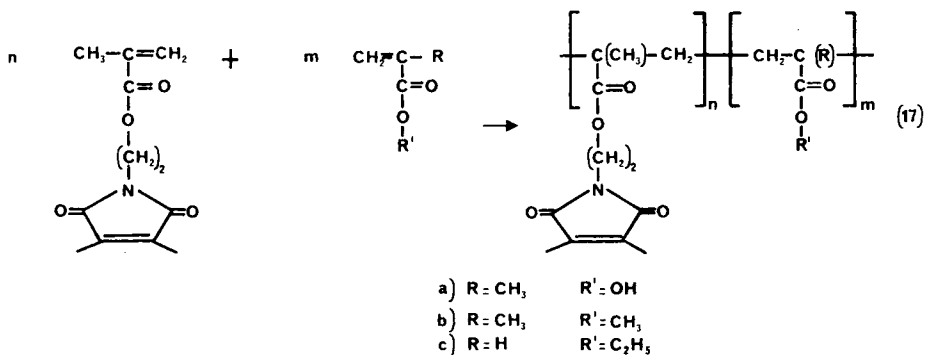


Abb. 8. GPC-Diagramm des DMI-MA-Homopolymeren mit einem  $\bar{M}_w$  von 250 000 g/mol und einer Dispersität  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,01$ .

#### 4. Copolymerisation von DMI-MA

##### 4.1 Bestimmung der Copolymerisationsparameter von DMI-MA mit (Meth)acrylsäurederivaten



Die Bestimmung der Copolymerisationsparameter von DMI-MA mit Methacrylsäure, Methylmethacrylat und Ethylacrylat gestattet einen Einblick in das Verhalten von DMI-MA als Co-Monomeres. Die Polymerisa-

tionsversuche der jeweiligen Monomerpaare erfolgten in 50 ml Ampullen, wobei die Monomerkonzentration 10 Gew.-%, bezogen auf das Volumen des Lösungsmittels und die Initiatorkonzentration AIBN 0,5% betrug. In Tab. 5 sind die Meßdaten zusammengefaßt, wobei  $[M_1^0]$  und  $[M_2^0]$  die Molenbrüche der Monomeren vor der Polymerisation und  $[m_1]$  und  $[m_2]$  die Molanteile des jeweiligen Comonomeren im gefällten Polymeren bedeuten. Die Bestimmung der Copolymerisationsparameter erfolgte nach Mayo und Lewis<sup>18</sup>.

Die Copolymerisationsparameter von DMI-MA mit den erwähnten Comonomeren stehen in Analogie zu den Werten, wie sie bei der Copolymerisation von längerkettigen Methacrylsäureestern (C-4) mit ihren kürzerkettigen Homologen oder Methacrylsäure gefunden werden<sup>19-21</sup>.

### 5. Viskosität-Molekulargewichts-Beziehung von DMI-MA-Homo- und -Copolymeren

Für die in dieser Arbeit beschriebenen Homo- und Copolymeren wurden die K- und a-Werte gemäß Gl. (17) nach Kuhn-Mark-Houwink bestimmt. Die Polymerisationsversuche erfolgten wiederum in 50 ml Ampullen, wobei die Monomerkonzentration jeweils 10 Gew.-%, bezogen auf das Volumen des Lösungsmittels, und die Reaktionstemperatur 65 °C betrug. Die Molekulargewichte der einzelnen Polymeren wurden durch die Initiatorkonzentration (0,05 bis 1% AIBN) eingestellt. Die Bestimmung der mittleren Molekulargewichte der verschiedenen Proben erfolgte durch Lichtstreuung. Anschließend wurden die K- und a-Werte gemäß Gl. (17)

$$[\eta] = K \cdot \bar{M}_w^a \quad (17)$$

ermittelt. Die so bestimmten Werte sowie deren Gültigkeitsbereiche können Tab. 6 entnommen werden.

### 6. Schlußfolgerung

Die kinetischen Untersuchungen sowie die Homopolymerisation von DMI-MA bei hohen Umsätzen und in viskosem Reaktionsmedium zeigen, daß die Polymerisation weitgehend zu linearen Produkten führt und die sterisch gehinderte Dimethylmaleinimidyl-Doppelbindung in keiner Weise an radikalischen Pfpfreaktionen meßbar teilnimmt. Auch die Copolymerisa-



Tab. 5. Bestimmung der Copolymerisationsparameter von DMI-MA mit einigen Comonomeren nach Mayo und Lewis.

$M_1$	$M_2$	$[M_1^0]$	$[M_2^0]$	$[m_1]$	$[m_2]$	Umsatz (%)	$r_1$	$r_2$
DMI-MA <sup>a</sup>	Methacrylsäure	0,2500	0,7500	0,0315	0,0738	10,5	1,36 ± 0,06	0,77 ± 0,06
		0,4000	0,6000	0,0592	0,0667	13,51		
		0,6000	0,4000	0,0964	0,0483	15,28		
		0,9000	0,1000	0,2147	0,0186	23,65		
DMI-MA <sup>b</sup>	Methylmethacrylat	0,2000	0,8000	0,00639	0,01765	4,8	1,16 ± 0,17	0,47 ± 0,17
		0,5000	0,5000	0,01846	0,01097	7,35		
		0,8011	0,1988	0,03856	0,00866	16,44		
		0,1992	0,8008	0,00659	0,01005	6,25		
DMI-MA <sup>b</sup>	Ethylacrylat	0,6490	0,3510	0,03109	0,01075	8,48	1,60 ± 0,15	0,44 ± 0,15
		0,8000	0,2000	0,01232	0,00168	7,00		

<sup>a</sup> Lösungsmittel: Methylethylketon/Methylcellosolve 1 : 1.

<sup>b</sup> Lösungsmittel: 1-Acetoxy-2-ethoxy-ethan.

Tab. 6. Viskosität-Molekulargewichtsbeziehung für DMI-MA-Homo- und -Copolymere.

Polymere	Lösungs- mittel	Temp. (°C)	$K \cdot 10^3$ (ml/g)	a	Anzahl Frak- tionen	Gültiger Bereich $\bar{M}_w \cdot 10^{-4}$
DMI-MA-Homo- polymeres <sup>a</sup>	Toluol	25	4,63	0,50	7	65 – 140
DMI-MA/Meth- acrylsäure <sup>b</sup> Copolymeres 63,6/36,4 mol	DMF	25	2,90	0,56	7	22 – 33
DMI-MA/Ethyl- acrylat <sup>c</sup> Copolymeres 80/20 mol	CHCl <sub>3</sub>	25	1,68	0,57	4	31 – 100

<sup>a</sup> Polymerisiert in Toluol.<sup>b</sup> Polymerisiert in Methylcellosolve/Methylethylketon 1 : 1.<sup>c</sup> Polymerisiert in 1-Acetoxy-2-ethoxy-ethan.

tionseigenschaften und die erzielten Molmassen erlauben die Feststellung, daß DMI-MA ein sehr gut geeignetes Monomeres zur Herstellung von lichtvernetzbaaren Polymeren darstellt.

- <sup>1</sup> J. R. L. Williams, Fortsch. Chem. Forsch. **13/2** (1969) 227
- <sup>2</sup> J. R. L. Williams, S. Y. Farid, J. C. Doty, R. C. Daly, D. P. Specht, R. Searle, D. G. Borden, H. J. Chang, P. A. Martic, Pure Appl. Chem. **49** (1977) 523
- <sup>3</sup> M. Tsuda, J. Polym. Sci., Part A **2** (1964) 2907
- <sup>4</sup> P. L. Egerton, E. Pitts, A. Reiser, Macromolecules **14** (1981) 95
- <sup>5</sup> G. A. Delzenne, Adv. Photochem. **11** (1979) 30
- <sup>6</sup> Ger. Offen. 2450504 (1976) Lonza AG, Erf.: H. Zweifel und Th. Völker, C. A. **85** (1976) 78655 s
- <sup>7</sup> M. Kato, J. Polym. Sci., Part B **7** (1969) 605
- <sup>8</sup> J. Rennert, Photogr. Sci. Eng. **15** (1971) 60
- <sup>9</sup> C. S. Paik, H. Morawetz, Macromolecules **5** (1972) 171
- <sup>10</sup> C. D. Eisenbach, Makromol. Chem. **179** (1978) 2489
- <sup>11</sup> K. Fujimori, G. B. Butler, J. Macromol. Sci., Chem. **7** (1973) 415
- <sup>12</sup> G. O. Schenck, W. Hartmann, S. P. Mannsfeld, W. Metzner, C. H. Krauch, Chem. Ber. **95** (1962) 1642

*Photoreaktive Polymere mit seitenständigen Dimethylmaleinimid-Gruppen*

- <sup>13</sup> F. C. DeSchryver, N. Boens, G. Smets, J. Polym. Sci., Part A-1 **10** (1972) 1687
- <sup>14</sup> R. N. Warrener, J. B. Bremner, Res. Pure Appl. Chem. **16** (1966) 117
- <sup>15</sup> U.S. 4187174 (1975) Ciba-Geigy AG, Erf.: M. E. Baumann, V. Kvita, M. Roth, J. S. Waterhouse
- <sup>16</sup> M. E. Baumann, H. Bosshard, Helv. Chim. Acta **61** (1978) 2751
- <sup>17</sup> F. W. Billmeyer, Textbook of Polymer Science, 2. Aufl., Wiley-Interscience, New York 1971, S. 305
- <sup>18</sup> F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc. **66** (1944) 1594
- <sup>19</sup> J. C. Bevington, D. O. Harris, J. Polym. Sci., Part B **5** (1967) 799
- <sup>20</sup> T. R. Paxton, J. Polym. Sci., Part B **1** (1963) 73
- <sup>21</sup> N. Grassie, B. J. D. Torrance, J. D. Fortune, J. D. Gemell, Polymer **6** (1965) 653