

## Kinetik der radikalischen Polymerisation und Copolymerisation von *N*-Vinyl-*N*-methylacetamid

Johannes Paul Fischer\*, Sigurd Rösinger

Kunststoff-Forschung und Angewandte Physik der Hoechst AG, D-6230 Frankfurt/Main 80

(Eingangsdatum: 24. Januar 1983)

### SUMMARY:

In order to get information on the kinetics of free radical polymerization of *N*-vinyl-*N*-methylacetamide (VIMA) polymerizations of the purified monomer were performed in dilatometers using the temperature range from 25 to 70 °C, monomer concentrations of 10 to 100% in methanol, and initiation either by  $\gamma$ -irradiation or by radical initiators. Molecular weight measurements of the polymer were calibrated by light scattering determinations of  $M_w$  according to the following equation at 30 °C in methanol:  $[\eta]/(\text{ml/g}) = 5,02 \cdot 10^{-3} \cdot M_w^{0,7946}$ . Normal kinetics of free radical polymerization were found to be valid and Arrhenius parameters were calculated for the ratio  $k_p^2/k_t$  of the propagation rate constant  $k_p$  and the termination rate constant  $k_t$  as well as for the monomer transfer constant  $C_M$  and for the efficiency of initiation  $f$ . For copolymerizations of *N*-vinyl-*N*-methylacetamide with different comonomers the mean  $Q$ - $e$ -values were calculated as follows:  $Q_{\text{VIMA}} \approx 0,06$ ;  $e_{\text{VIMA}} \approx -1,8$ .

### Einleitung

*N*-Vinyl-*N*-methylacetamid<sup>a)</sup> (VIMA) hat sich als geeignet erwiesen, als Pflropfmonomeres die Blutverträglichkeit von Kunststoff-Oberflächen zu erhöhen<sup>1)</sup>. Für die gezielte und reproduzierbare Durchführung dieser Pflropfungsreaktionen mit Hilfe von Radikalinitiatoren oder  $\gamma$ -Strahlung war es nötig, die Kinetik der Polymerisation und das Copolymerisationsverhalten von VIMA zu untersuchen.

### Experimenteller Teil

„Vinylmethylacetamid Hoechst“ wurde für die kinetischen Versuche unter  $N_2$ -Überlagerung in einer Vakuum-Destillation ( $K_{p,10\text{mmHg}} \approx 55^\circ\text{C}$ ) auf eine Reinheit  $>99,9\%$  gebracht. Als Lösungsmittel wurde entsalztes Wasser oder Methanol p. a. der Fa. Riedel-de-Haën verwendet.

Die für die dilatometrisch durchgeführten kinetischen Versuche erforderlichen partiellen spezifischen Volumina des Monomeren VIMA ( $v_{\text{sp,VIMA}}$ ) und des Polymeren (POVIMA) ( $v_{\text{sp,POVIMA}}$ ) wurden pyknometrisch im Temperaturbereich von 25–70 °C bestimmt:

$$v_{\text{sp,VIMA}}/(\text{ml/g}) = 1,0216 + 0,001013 \cdot T/^\circ\text{C} \quad (1)$$

$$v_{\text{sp,POVIMA}}/(\text{ml/g}) = 0,8281 + 0,0004065 \cdot T/^\circ\text{C} \quad (2)$$

wobei bis zu POVIMA-Gehalten (Umsätzen) von 20% in VIMA die folgende Linearität mit dem Gewichtsbruch des POVIMA ( $x_{\text{POVIMA}}$ ) als Polymerisationsumsatz gegeben war:

a) Systematischer Name: *N*-Methyl-*N*-vinylacetamid.

$$v_{sp}(\text{POVIMA in VIMA}) = x_{\text{POVIMA}} \cdot v_{sp, \text{POVIMA}} + (1 - x_{\text{POVIMA}}) \cdot v_{sp, \text{VIMA}} \quad (3)$$

Damit ist eine dilatometrische Umsatzbestimmung aus  $v_{sp}$  möglich.

Der Umsatz der Polymerisation läßt sich für das verwendete hochgereinigte VIMA auch über die Brechungsindizes  $[\eta]_{\text{D}}^{30}$  wie folgt ermitteln:

$$[\eta]_{\text{D}}^{30} = 1,47804 + 0,0003151 \cdot \% \text{ Umsatz} \quad (4)$$

Zur Bestimmung der Molmassen der Polymeren wurden bei Polymerisations-Umsätzen unterhalb von 10% mit 2,2'-Azodiisobutyronitril (AIBN) Eichpräparate im Bereich von  $M_w = 45\,000$  bis  $1\,590\,000$  hergestellt und Viskositätsmessungen, insbesondere in Methanol und Wasser, durchgeführt.

Im Konzentrationsbereich von  $c = 0,001$  bis  $0,01$  g/ml ergaben sich für die Huggins-Gleichung<sup>2)</sup>:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k_H [\eta]^2 \cdot c \quad (5)$$

für Methanol  $k_H = 0,289$  und für Wasser  $k_H = 0,364$ , so daß die in Abb. 1 dargestellten  $[\eta]$ - $M_w$ -Beziehungen resultierten:

$$[\eta]/(\text{ml/g}) = 5,02_3 \cdot 10^{-3} \cdot M_w^{0,7946} \quad (30^\circ\text{C, Methanol}) \quad (6)$$

$$[\eta]/(\text{ml/g}) = 7,29 \cdot 10^{-3} \cdot M_w^{0,7576} \quad (30^\circ\text{C, Wasser}) \quad (7)$$

Da in Wasser als Lösungsmittel manchmal Trübungen auftraten, wurden die  $M_w$ -Werte meist über Viskositätsmessungen in Methanol bestimmt und zum Polymerisationsgrad  $P_n$  unter der Annahme umgerechnet, daß sowohl die Eichpräparate als auch die in den kinetischen Versuchen bei geringen Monomerumsätzen gewonnenen Polymeren eine konstante Molmassenverteilungsbreite von  $M_w/M_n = 2$  besitzen. Die Unsicherheit dieser Annahme geht in die untenstehenden kinetischen Daten ein; es war jedoch bisher nicht möglich, z. B. mittels Gelpermeationschromatographie die echte Verteilungsbreite der Eichpräparate zu bestimmen. Die gefundene starke Monomerübertragung legt aber  $M_w/M_n \approx 2$  nahe.

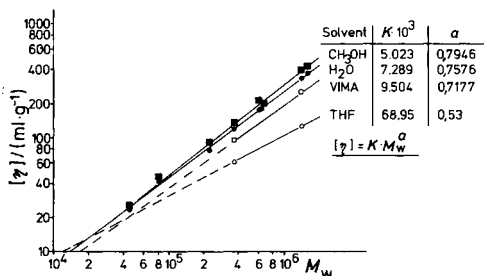


Abb. 1.  $[\eta]$ - $M_w$ -Auftragung für Eichpräparate von POVIMA in verschiedenen Lösungsmitteln: (■) Methanol; (●) Wasser; (□) VIMA; (○) THF

Die kinetischen Versuche wurden sämtlich unter  $N_2$  isotherm im Temperaturbereich von  $25^\circ\text{C}$  bis  $70^\circ\text{C}$  in Dilatometern von 10 ml Inhalt mit gradierten Meßkapillaren von 1 mm Durchmesser ausgeführt, entweder in Versuchsreihen mit verschiedenen Konzentrationen an Radikalbildnern wie z. B. AIBN, *tert*-Butyl-2-ethylperhexanoat bzw. Benzoylperoxid oder der  $\gamma$ -Strahlung einer  $^{60}\text{Co}$ -Quelle im Dosisleistungs-Bereich von 4–1600 Gy/h ausgesetzt. Die Polymerisation wurde durch Ablesung der Dilatometerkapillaren verfolgt und nach Abschluß mittels Brechungsindex und Fällung in trockenem Diethylether bzw. Diisopropylether oder nach Verdünnung mit Wasser über eine Gefriertrocknung gravimetrisch überprüft.

## Ergebnisse

Die Daten wurden auf die Gültigkeit der folgenden, allgemein bekannten Gleichungen der Kinetik der radikalischen Polymerisation überprüft (Nomenklatur und Dimensionen nach Henrici-Olivé u. Olivé<sup>3)</sup>) — für die Polymerisationsgeschwindigkeit:

$$v_{Br} = \left( \frac{k_w^2}{k_a} \right)^{1/2} \cdot v_{st}^{1/2} \cdot [M]^1 \quad (8)$$

— für den Polymerisationsgrad  $P_n$  nach der Mayo-Gleichung<sup>4)</sup>:

$$\frac{1}{P_n} = C_M + \frac{k_a}{k_w^2} \cdot \frac{v_{Br}}{[M]^2} \quad (9)$$

Für Verdünnungsreihen von reinem VIMA (bis zu 10 Gew.-%, insbesondere in Methanol) zeigte sich sowohl bei radikalischer Initiierung mit AIBN bei 25°C und 50°C als auch bei Initiierung durch  $\gamma$ -Strahlung im gleichen Temperaturbereich und bei variabler Dosisleistung, daß der Exponent für die Monomerkonzentration folgende Proportionalitäten erfüllt (s. z. B. Abb. 2):

$$v_{Br} \sim [M]^{0,9 \text{ bis } 1,1} \quad \text{bei } v_{st} = \text{const.} \quad (10)$$

$$M_w \sim [M]^{0,9 \text{ bis } 1,1} \quad \text{bei } v_{st} = \text{const.} \quad (11)$$

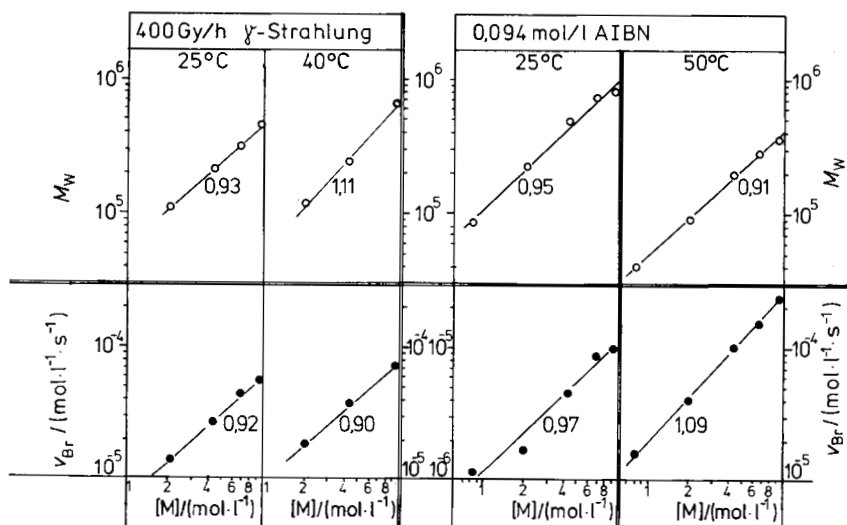


Abb. 2. Bestimmung der Reaktionsordnung der Molmasse  $M_w$  (○) und der Polymerisationsgeschwindigkeit  $v_{Br}$  (●) gegenüber der Monomerkonzentration  $[M]$  für verschiedene Initiierungsarten und Temperaturen für VIMA in VIMA/Methanol-Mischungen

In Bezug auf die Variation der Startgeschwindigkeit  $v_{st}$  sind die beiden Fälle zu trennen:

- a) für die Initiierung durch  $\gamma$ -Strahlung gelten gemäß Abb. 3 und 4 die folgenden Proportionalitäten bezüglich der Dosisleistung  $DL$

$$v_{Br} \sim DL^{0,61 \text{ bis } 0,63} \quad (12)$$

$$M_w \sim DL^{-0,09 \text{ bis } -0,29} \quad (13)$$

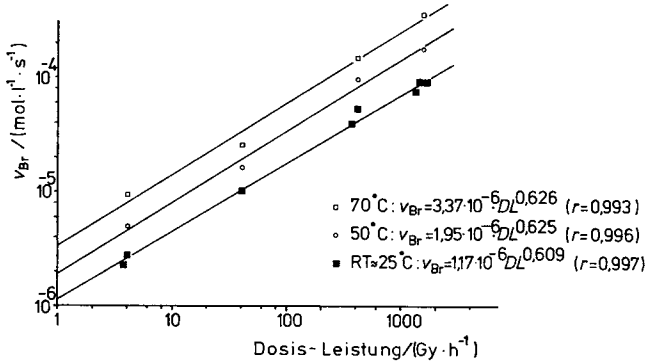


Abb. 3. Abhängigkeit der VIMA-Polymerisationsgeschwindigkeit  $v_{Br}$  von der Dosisleistung ( $DL$ ) der  $\gamma$ -Strahlung bei verschiedenen Temperaturen; (■) RT (Raumtemperatur)  $\approx 25^\circ\text{C}$ ; (○)  $50^\circ\text{C}$ ; (□)  $70^\circ\text{C}$  ( $r$  = Korrelationskoeffizient)

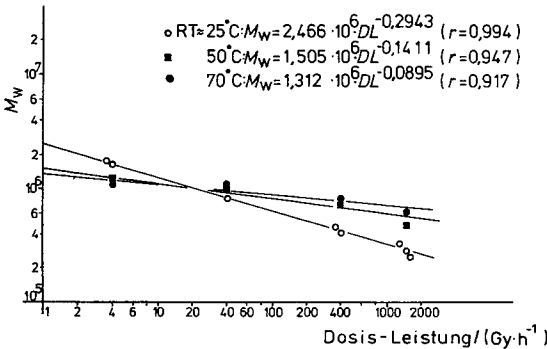


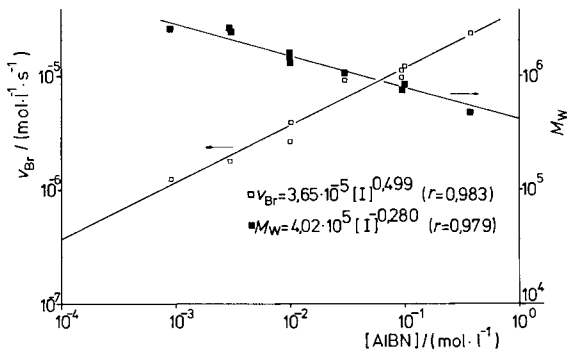
Abb. 4. Abhängigkeit der POVIMA-Molmasse  $M_w$  von der Dosisleistung ( $DL$ ) der  $\gamma$ -Strahlung bei verschiedenen Temperaturen: (○) RT (Raumtemperatur)  $\approx 25^\circ\text{C}$ ; (■)  $50^\circ\text{C}$ ; (●)  $70^\circ\text{C}$  ( $r$  = Korrelationskoeffizient)

- b) für die Initiierung mit Radikalinitiatoren, z.B. für AIBN, gilt in Übereinstimmung mit der üblichen Kinetik<sup>3)</sup>

$$v_{Br} \sim [\text{AIBN}]^{0,5} \quad (14)$$

jedoch bleibt auch hier gemäß Abb. 5 die Beziehung zwischen  $M_w$  und der Initiatorkonzentration von gebrochener Ordnung, weil gemäß der obenstehenden Mayo-Glei-

Abb. 5. Abhängigkeiten der VIMA-Polymerisationsgeschwindigkeit  $v_{Br}$  (□) und der POVIMA-Molmasse  $M_w$  (■) von der AIBN-Konzentration in VIMA bei 25 °C



chung (9)<sup>4)</sup> eine temperaturabhängige, insbesondere für höhere Temperaturen sehr wirkungsvolle Monomerübertragungskonstante  $C_M$  resultiert (Abb. 6).

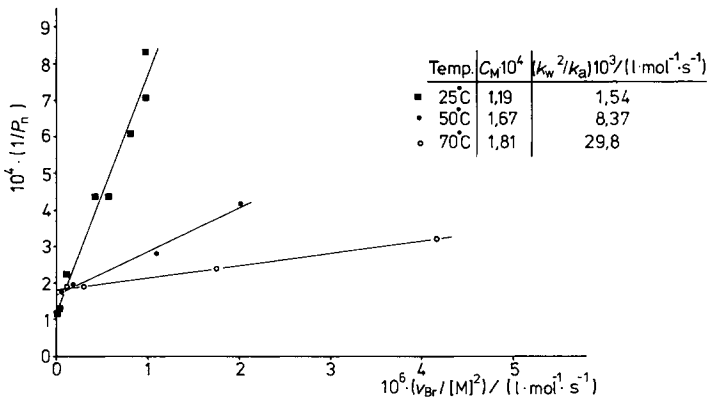


Abb. 6. Mayo-Auftragung für die VIMA-Polymerisation mit  $\gamma$ -Strahlung bei 25 °C (■), 50 °C (●) und 70 °C (○)

Aus Auftragungen gemäß Abb. 6 ließen sich die in Abb. 7 dargestellten Arrhenius-Geraden für das Konstantenverhältnis  $k_w^2/k_a$ , für  $C_M$  und für die efficiency  $f$  bei 2 verschiedenen VIMA-Qualitäten gewinnen, wenn nach der allgemein bekannten radikalischen Polymerisationskinetik<sup>3)</sup>

$$v_{st} = 2 \cdot f \cdot k_z \cdot [AIBN] \tag{15}$$

gesetzt wird. Mit diesen Gleichungen, die im Rahmen der Meßgenauigkeit für beide Initiierungsarten gelten:

$$(k_w^2/k_a)/(l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}) = 3,008 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-6\,460}{T/K}\right) \tag{16}$$

$$C_M = 4,886 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(\frac{-1874}{T/K}\right) \quad (17)$$

$$f(\text{für VIMA 99,9\%}) = 7,38 \cdot \exp\left(\frac{-1139}{T/K}\right) \quad (18)$$

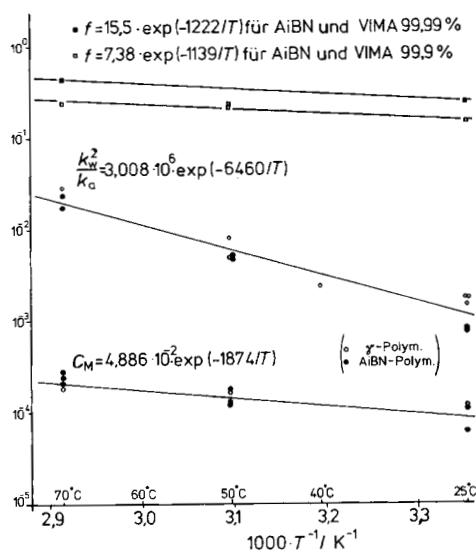


Abb. 7. Arrhenius-Auftragung für die efficiency  $f$ , das Konstantenverhältnis  $k_w^2/k_a$  und die Monomerübertragungskonstante  $C_M$  der VIMA-Polymerisation

lassen sich durch Einsetzen in die Gln. (8), (9) und (15) alle Polymerisationsdaten für die AIBN-initiierte VIMA-Polymerisation (99,9% Reinheit) im Temperaturbereich von 25 bis 70°C bei niedrigen Umsätzen beschreiben. Der Reinheitsgrad beeinflusst vor allem die efficiency  $f$ , weniger  $C_M$  und  $k_w^2/k_a$ . Bei Umsätzen oberhalb von 20% tritt, insbesondere bei  $\gamma$ -Strahlungs-Initiierung durch Verzweigungsreaktionen noch verschärft, eine Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit  $v_{Br}$  und der Molmasse auf (Trommsdorff-Effekt<sup>5)</sup>), dessen Beschreibung hier zu weit führen würde. Bei Peroxiden beobachtet man auch einen Anteil des induzierten Zerfalls. Bei Initiierung durch  $\gamma$ -Strahlung ist die Startgeschwindigkeit  $v_{st}$  gemäß Abb. 8 etwa der Dosisleistung  $DL$  proportional:

$$v_{st}/(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \approx 10^{-10} \cdot DL/(\text{Gy} \cdot \text{h}^{-1}) \quad (19)$$

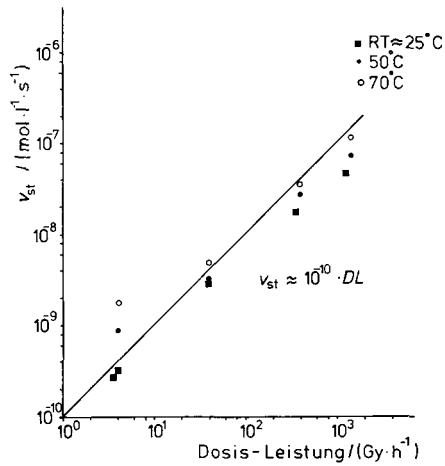
woraus für VIMA ein  $G_R$ -Wert  $\approx 1,8$  (Radikale/100 eV) resultiert (Berechnung nach Chapiro<sup>6)</sup>).

Copolymerisationen von VIMA ließen sich nach beiden Initiierungsarten mit Vinylestern, Acrylestern und, weniger günstig, mit Styrol durchführen. Hierbei ergaben sich gute Übereinstimmungen mit den Daten nach Krappitz<sup>7)</sup> (Tab. 1); aus diesen Daten folgt für VIMA gemittelt das folgende  $Q$ - $e$ -Wertepaar:

$Q_{VIMA} \approx 0,06; \quad e_{VIMA} \approx -1,8$

Der  $e$ -Wert von  $-1,1$  bis  $-1,2$  aus der Copolymerisation mit Vinylacetat erscheint wegen der näher beieinanderliegenden  $r$ -Werte jedoch genauer zu sein.

Abb. 8. Abhängigkeit der effektiven Startgeschwindigkeit  $v_{st}$  bei der mit  $\gamma$ -Strahlung initiierten VIMA-Polymerisation von der angewendeten Dosis-Leistung ( $DL$ ) bei verschiedenen Temperaturen: (■) RT (Raumtemperatur)  $\approx 25^\circ\text{C}$ ; (●)  $50^\circ\text{C}$ ; (○)  $70^\circ\text{C}$



Tab. 1. Copolymerisationen mit *N*-Vinyl-*N*-methylacetamid (VIMA) als  $M_1$  zur Berechnung von  $e_1$ ,  $Q_1$  von VIMA aus experimentellen Copolymerisationsparametern  $r_1$ ,  $r_2$  mit verschiedenen Comonomeren  $M_2$

$M_1$	$M_2$	$r_1$	$r_2$	$e_2$	$Q_2$	$e_1$	$Q_1$	Bearbeiter
VIMA	Vinylacetat	0,74	0,51	-0,22	0,026	-1,22	0,053	Krappitz <sup>7)</sup>
VIMA	Methylmethacrylat	0,008	4,98	0,40	0,74	-1,60	0,068	
VIMA	Methylacrylat	0,005	0,94	0,60	0,42	-3,09	0,073	
VIMA	Vinylbutylether	10,6	0,33	-1,20 -1,522	0,087 0,013	—	(0,264) 0,039	
VIMA	Vinyldodecylether	6,02	0,027	-0,74	0,033	-2,1	(0,45)	
VIMA	Vinyloctadecylether	82,3	0,000	-0,63	0,069	—	—	
VIMA	Acrylsäureester mit fluorierter Esterkette <sup>a)</sup>	0,002	0,37	—	—	—	—	diese Arbeit
VIMA	Vinylacetat	0,93	0,49	-0,22	0,026	-1,11	0,062	
Mittelwerte:						-1,8	0,06	

<sup>a)</sup>  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CF}_2)_{5-11}-\text{CF}_3$ .

Mit diesen  $Q$ - $e$ -Werten können die Copolymerisations-Parameter  $r_1$  und  $r_2$  auch für andere Monomerenpaare nach Alfrey und Price<sup>8)</sup> rechnerisch abgeschätzt werden.

Da VIMA als ein wasserlösliches Monomeres ein ebenfalls wasserlösliches Polymeres bildet, ist dieses Monomere zur Herstellung von wasserlöslichen bzw. hydrophil quellbaren Homo- und Copolymeren sowie zur Einführung von hydrophilen Gruppen auf den verschiedensten Anwendungsgebieten geeignet, wie z. B. bei der Oberflächenpfropfung von unpolaren Kunststoffen zur Verbesserung der Blutverträglichkeit gezeigt werden konnte<sup>1)</sup>.

Unser Dank gilt Herrn Dr. *Duch* für die  $M_w$ -Bestimmungen mittels Lichtstreuung, Herrn Dr. *Neu* für die Hochreinigung des VIMA und dem *BMFT* für die Förderung des Vorhabens MSO 119.

- 1) J. P. Fischer, P. Fuhge, K. Burg, N. Heimbürger, *Angew. Makromol. Chem.* **105**, 131 (1982)
- 2) M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 2716 (1942)
- 3) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.* **2**, 496 (1961)
- 4) R. A. Gregg, F. R. Mayo, *Discuss. Faraday Soc.* **2**, 328 (1947)
- 5) E. Trommsdorff, H. Köhle, P. Lagally, *Makromol. Chem.* **1**, 169 (1947)
- 6) A. Chapiro, „Radiation Chemistry of Polymeric Systems“, Interscience Publ. J. Wiley & Sons, New York, London 1962
- 7) Werner Krappitz, Diplomarbeit im Fachbereich Physikalische Chemie der Philipps-Universität Marburg (1976); Publikation in Vorbereitung
- 8) T. Alfrey, C. C. Price, *J. Polym. Sci.* **2**, 101 (1947)