

Über die Copolymerisation des N-Vinylsuccinimids

Von H. HOPFF und P. SCHLUMBOM

(Eingegangen am 8. Februar 1961)

ZUSAMMENFASSUNG:

Es werden die Copolymerisationsparameter für die Copolymerisation des N-Vinylsuccinimids (1) mit den folgenden Comonomeren (2) bestimmt: Styrol ($r_1 = 0,07$; $r_2 = 10,5$), Methylmethacrylat ($r_1 = 0,064$; $r_2 = 9,5$), Vinylidenchlorid ($r_1 = 0,32$; $r_2 = 1,44$) und Vinylacetat ($r_1 = 6,1$; $r_2 = 0,14$).

Aus den Copolymerisationsparametern werden die Q- und e-Werte nach ALFREY und PRICE für N-Vinylsuccinimid berechnet und mit den Werten verglichen, die für andere N-Vinylmonomere ermittelt wurden.

SUMMARY:

Monomer reactivity ratios were determined for the copolymerization of N-vinyl succinimide (1) with the following second monomers (2): styrene ($r_1 = 0.07$; $r_2 = 10.5$), methyl methacrylate ($r_1 = 0.064$; $r_2 = 9.5$), vinylidene chloride ($r_1 = 0.32$; $r_2 = 1.44$) and vinyl acetate ($r_1 = 6.1$; $r_2 = 0.14$).

Q- and e-values by ALFREY and PRICE were calculated for N-vinyl succinimide from the monomer reactivity ratios and compared with the values found for other N-vinyl monomers.

Einleitung

N-Vinylsuccinimid ist der einfachste Körper aus der Reihe der N-Vinylimide, das seit seiner Auffindung durch HANFORD und STEVENSON¹⁾ bereits mehrfach der Gegenstand von Untersuchungen war. Das Monomere bildet farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 47–48 °C, die in fast allen organischen Lösungsmitteln leicht und in Wasser teilweise löslich sind.

Für die Herstellung des N-Vinylsuccinimids sind sowohl die direkte Vinylierung von Succinimid mit Acetylen²⁾ als auch indirekte Verfahren anwendbar. Mit guter Ausbeute wird es bei der Pyrolyse von N- β -Acetoxy-

¹⁾ WM. E. HANFORD und H. B. STEVENSON, USP 2231905.

²⁾ R. F. CONAWAY, USP 2231887; A. ONISHI und J. FURUKAWA, C.A. 47 (1953) 6864d; W. REFFE, H. KRZIKALLA und O. DORNHEIM, DBP 877 757; S. AKIYOSHI, T. MATSUDA und J. MURATA, C.A. 49 (1955) 6887d.

äthylsuccinimid¹⁾ sowie nach J. FURUKAWA durch Abspaltung von Alkohol aus N- α -Alkoxyäthylsuccinimid³⁾ erhalten.

Im Verlaufe unserer Arbeiten über N-Vinylsuccinimid wurde dessen Copolymerisationsfähigkeit mit Styrol, Methylmethacrylat, Vinylidenchlorid und Vinylacetat nach der konventionellen Methode von MAYO und LEWIS⁴⁾ untersucht und daraus die Q- und e-Werte nach ALFREY und PRICE berechnet. Wir möchten unsere Ergebnisse hier mitteilen, obwohl bereits eine frühere Publikation von J. FURUKAWA und Mitarbeitern⁵⁾ zu diesem Thema erschienen ist, die sich jedoch nur teilweise mit den vorliegenden Ausführungen überschneidet.

Arbeitsweise

Die Polymerisationen wurden in Substanz unter Stickstoff bei 60°C mit Dibenzoylperoxyd als Katalysator durchgeführt. Nach einem Umsatz von maximal 10 % wurde die Reaktion abgebrochen und von dem entstandenen Copolymerisat die Monomeranteile durch Umfällen abgetrennt. Nach intensivem Trocknen wurde die Zusammensetzung der Copolymerisate aus dem Stickstoffgehalt durch Elementaranalyse ermittelt, für die Kombination des N-Vinylsuccinimids mit Vinylidenchlorid aus dem Chlorgehalt. Aus den gemittelten Analysenwerten erhielten wir mit Gleichung I bzw. II nach FINEMAN und ROSS⁶⁾ die Copolymerisationsparameter durch Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate.

$$\frac{F}{f} (f-1) = r_1 \frac{F^2}{f} - r_2 \quad (\text{I})$$

$$\frac{f-1}{F} = -r_2 \frac{f}{F^2} + r_2 \quad (\text{II})$$

In den Gleichungen ist $F = M_1/M_2$ und $f = m_1/m_2$. M_1 und M_2 bedeuten die molaren Konzentrationen der beiden Monomeren in der Ausgangsmischung, m_1 und m_2 die Molzahlen der Monomeranteile im Copolymerisat und r_1 und r_2 die Copolymerisationsparameter.

³⁾ J. FURUKAWA, A. ONISHI und T. TSURUTA, J. org. Chemistry **23** (1958) 672.

⁴⁾ F. R. MAYO und C. WALLING, Chem. Reviews **46** (1950) 191.

⁵⁾ J. FURUKAWA, T. TSURUTA, N. YAMAMOTO und H. FUKATANI, J. Polymer Sci. **37** (1959) 215.

⁶⁾ M. FINEMAN und S. D. ROSS, J. Polymer Sci. **5** (1950) 259.

Ergebnisse und Diskussion

Die Polymerisation des N-Vinylsuccinimids mit Styrol, Methylmethacrylat und Vinylacetat verlief in den untersuchten Mischungsbereichen homogen. Mit Vinylidenchlorid als Comonomerem fiel das Polymere aus der

Tab. 1. Copolymerisation von N-Vinylsuccinimid (1) mit vier Comonomeren (2)
Katalysator: Dibenzoylperoxyd (BPO). Ansatz: Monomerverhältnis variiert. Beispiel
Nr. 22–25 = 0,08 Mol-% BPO, übrige 0,025 Mol-% BPO. Temp.: 60,0 ± 0,5 °C

Beispiel Nr.	Comonomeres	Ausgangsmischung (Mol)		Reaktionszeit (Min.)	Umsatz (%)	N (%)	Cl (%)	Zusammensetzung der Polymeren (Mol)	
		M ₁	M ₂					m ₁	m ₂
1	Styrol	0,802	0,201	360	3,7	3,2	—	0,2285	0,678
2	Styrol	0,500	0,502	360	4,4	1,2	—	0,0857	0,857
3	Styrol	0,402	0,601	450	6,5	0,8	—	0,0572	0,890
4	Styrol	0,600	0,401	450	5,1	1,4	—	0,100	0,840
5	Styrol	0,697	0,304	450	4,2	2,25	—	0,160	0,767
6	Styrol	0,903	0,0986	450	4,9	5,32	—	0,380	0,504
7	Styrol	0,849	0,150	420	4,5	4,26	—	0,304	0,595
8	Methylmethacrylat	0,856	0,152	50	4,1	4,33	—	0,3085	0,612
9	Methylmethacrylat	0,603	0,390	70	4,8	1,70	—	0,1212	0,846
10	Methylmethacrylat	0,404	0,602	80	5,0	0,88	—	0,0628	0,920
11	Methylmethacrylat	0,801	0,1962	60	4,2	3,53	—	0,252	0,683
12	Methylmethacrylat	0,750	0,254	90	5,9	3,07	—	0,219	0,725
13	Methylmethacrylat	0,500	0,500	100	5,7	1,28	—	0,0912	0,884
14	Vinylidenchlorid	0,803	0,216	50	5,25	—	22,3	0,555	0,314
15	Vinylidenchlorid	0,603	0,415	60	6,05	—	38,9	0,3745	0,548
16	Vinylidenchlorid	0,406	0,615	100	6,35	—	48,5	0,270	0,683
17	Vinylidenchlorid	0,202	0,809	105	2,7	—	60,3	0,1395	0,850
18	Vinylidenchlorid	0,702	0,310	45	4,9	—	32,0	0,450	0,451
19	Vinylidenchlorid	0,501	0,517	100	7,3	—	44,6	0,312	0,628
20	Vinylidenchlorid	0,300	0,714	130	5,1	—	54,3	0,206	0,765
21	Vinylidenchlorid	0,906	0,110	45	4,0	—	14,2	0,644	0,200
22	Vinylacetat	0,852	0,1445	7	3,0	10,96	—	0,783	0,0232
23	Vinylacetat	0,601	0,3975	25	4,2	10,38	—	0,741	0,0836
24	Vinylacetat	0,413	0,632	41	6,1	9,70	—	0,693	0,156
25	Vinylacetat	0,151	0,861	102	5,4	7,36	—	0,526	0,3975
26	Vinylacetat	0,305	0,701	25	6,1	8,80	—	0,628	0,2485
27	Vinylacetat	0,220	0,7845	40	7,4	8,25	—	0,590	0,307
28	Vinylacetat	0,081	0,920	65	6,6	5,10	—	0,3645	0,633

Ausgangsmischung aus, sofern die Ausgangskonzentration an Imid geringer als 20 Mol-% war. Die Polymerisationsgeschwindigkeit des N-Vinylsuccinimids wird schon durch kleine Mengen Styrol oder Methylmethacrylat stark herabgesetzt. Die erhaltenen Copolymerisate waren aber noch vollständig löslich in Benzol. Da reines Poly-N-vinylsuccinimid in Benzol unlöslich ist, kann man folgern, daß es sich hierbei nicht um Polymergemische, sondern um echte Copolymerisate handelt. Im System N-Vinylsuccinimid/Vinylidenchlorid ist die Geschwindigkeitsabnahme wesentlich geringer, während kleine Mengen Vinylacetat keinen Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit des Vinylimids ausüben.

In Tabelle 1 sind die Versuchsergebnisse zusammengefaßt, nach denen die Daten der Tabelle 2 berechnet sind. Abbildung 1 und 2 zeigen die graphische Darstellung der Ergebnisse von zwei Versuchsreihen nach Gleichung II.

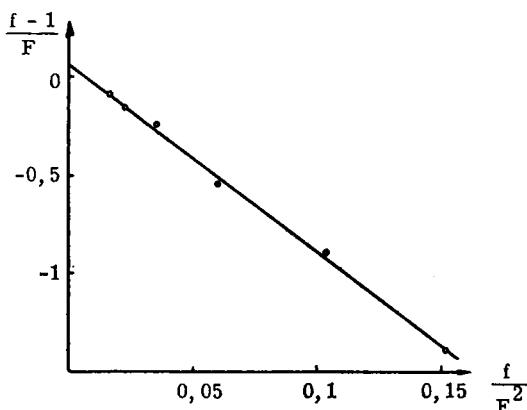


Abb. 1. FINEMAN-ROSS-Diagramm für die Copolymerisation von Vinylsuccinimid mit Methylmethacrylat (Versuche 8–13)

Tab. 2. Kennzahlen der Copolymerisation von N-Vinylsuccinimid (1) mit vier Comonomeren (2). Q_2 und e_2 nach Literaturwerten^{4,7)}

Comonomere (2)	r_1	Q_1	e_1	r_2	Q_2	e_2
Styrol	0,07	0,15	-0,25	10,5	1,0	-0,8
Methylmethacrylat	0,064	0,10	-0,3	9,5	0,74	+0,4
Vinylidenchlorid	0,32	0,08	-0,28	1,44	0,20	+0,6
Vinylacetat	6,1	0,18	-0,1	0,14	0,03	-0,5
Mittelwert	—	0,13	-0,23	—	—	—

⁷⁾ T. ALFREY, Copolymerization, Interscience Publ., Inc., New York (1952).

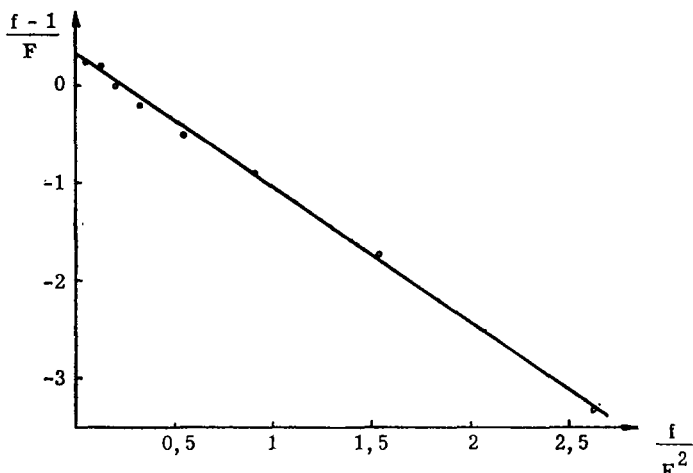


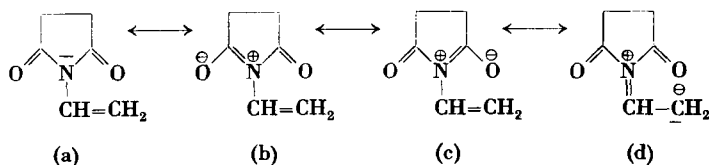
Abb. 2. FINEMAN-ROSS-Diagramm für die Copolymerisation von Vinylsuccinimid mit Vinylidenchlorid (Versuche 14–21)

Der Zahlenwert für Q stimmt gut mit denjenigen überein, die bisher für andere am Stickstoff substituierte Vinylmonomere wie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyl-N'-äthylharnstoff und N-Vinylurethan (Tabelle 3) gefunden wurden.

Tab. 3. Q - und e -Werte einiger N-Vinylverbindungen

N-Vinylverbindungen	Q	e	Literatur
N-Vinylpyrrolidon	0,11	-1,64	8)
N-Vinyl-N'-äthylharnstoff	0,14	-1,6	9)
N-Vinylurethan	0,12	-1,91	10)
N-Vinylsuccinimid	0,13	-0,23	diese Arbeit

Der relativ positive e -Wert des N-Vinylsuccinimids ist dagegen offensichtlich auf die Gegenwart von zwei Carbonylgruppen in dieser Verbindung zurückzuführen, wie die nachstehende Formulierung des Molekelzustandes zeigt:



⁸⁾ K. HAYASHI und G. SMETS, J. Polymer Sci. **27** (1958) 275.

⁹⁾ R. HART und D. TIMMERMAN, Bull. Soc. chim. belges **67** (1958) 123.

¹⁰⁾ L. GHOSSEZ und G. SMETS, J. Polymer Sci. **35** (1959) 215.

In den beiden Grenzstrukturen (b) und (c), die energetisch gleichwertig und daher gegenüber (d) begünstigt sind, wird das freie Elektronenpaar stark durch die Carbonylresonanz beansprucht. Damit bleibt der Vinylgruppe eine wesentliche Anteiligkeit an dem Elektronenpaar versagt.

Versuchsteil

Reinigung der Monomeren

N-Vinylsuccinimid: Das Rohprodukt wurde zweimal destilliert. Nach dreimaliger Kristallisation aus Äthanol/Petroläther (80/110) im Gewichtsverhältnis 3:1 und Trocknung im Vakuum verblieben farblose, durchsichtige Blättchen vom Schmelzpunkt 47/48°C.

Comonomere: Die Reinigung erfolgte nach mehrmaligem Ausschütteln mit kalter 10%iger Natronlauge und Wasser durch Destillation unter Stickstoff über eine 30 cm lange, mit einem Isoliermantel umwickelte VIGREUX-Kolonne.

Styrol	Sdp. 43°/12 mm Hg
Methylmethacrylat	Sdp. 40°/90 mm Hg
Vinylidenchlorid	Sdp. 30°/760 mm Hg
Vinylacetat	Sdp. 72°/760 mm Hg

Polymerisationsschema

Die Polymerisationen wurden in Reagenzgläsern bzw. dickwandigen Ampullen ausgeführt. Nach Einwaage von *N*-Vinylsuccinimid und Katalysator wurden die Comonomeren zugesetzt und dann die Polymerisationsgefäße mit Gummistopfen verschlossen, die in zwei Bohrungen ca. 4 cm lange Glasröhrchen mit einem kurzen Schlauchstück trugen. Unter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung wurde der Luftsauerstoff durch zweimaliges Evakuieren und anschließende Stickstoffspülung verdrängt, hierauf die Reaktionsgefäße zugeschmolzen und das Gewicht der Comonomeren durch Differenzwägung ermittelt. Nach guter Durchmischung wurden die Polymerisationsansätze in ein thermostatiertes Wasserbad gestellt.

Aufarbeitung der Polymerisate

Waren die Copolymeren in Benzol löslich, so wurden sie bei Zimmertemperatur viermal aus Benzol/Methanol umgefällt, danach getrocknet und wiederum in der 10–20fachen Menge Benzol gelöst. Diese Lösungen wurden eingefroren, das Lösungsmittel bei 0 bis –10°C und ca. 1 mm Hg absublimiert und der Rückstand 48 Stdn. im Hochvakuum bei 50°C nachgetrocknet.

Die benzolunlöslichen Copolymerisate (Versuche 14–28) wurden viermal aus Chloroform/Methanol umgefällt, nach Zwischentrocknung abermals in wenig Chloroform gelöst und dann durch tropfenweises Eingießen in heftig gerührtes *n*-Hexan wieder ausgeschieden. Der letzte Schritt war besonders für die Copolymerisate mit Vinylacetat erforderlich, da nur auf diese Weise ein festes und nicht verklumptes Material anfiel. Auch mußte hier

Über die Copolymerisation des N-Vinylsuccinimids

zur Berechnung der Parameter eine empirische Korrektur der Analysenwerte vorgenommen werden, da unter den Aufarbeitungsbedingungen der Stickstoffwert für reines Poly-N-vinylsuccinimid zu tief gefunden wurde (94,6%). Für die Copolymerisate aus N-Vinylsuccinimid und Vinylidenchlorid war eine Korrektur nicht erforderlich (die Berechnung nach den Ergebnissen der Stickstoff- und Chloranalyse ergab hier als Summe 97–98% Copolymerisat). Die flockigen oder faserigen Polymeren wurden anschließend ca. 50 Stdn. im Hochvakuum bei 50 °C getrocknet.

Der Firma LONZA, Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken AG., Basel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.