

Aus den Forschungslaboratorien der Emser Werke AG, Domat/Ems, GR, Schweiz

## Zur Polymerisation und Copolymerisation von $\alpha$ -Methoxystyrol

Von H. Lüssi

(Eingegangen am 5. Juli 1966)

### ZUSAMMENFASSUNG:

$\alpha$ -Methoxystyrol läßt sich weder anionisch oder kationisch noch radikalisch homopolymerisieren. Bei der kationischen Copolymerisation erweist sich dieses Monomere reaktionsfähiger als Vinyläther. Seine Unfähigkeit, dabei längere Sequenzen zu bilden, weist auf das Vorliegen einer tiefen Ceilingtemperatur hin.

Bei der radikalischen Copolymerisation mit Styrol, Acrylnitril, Methylacrylat und Methylmethacrylat (MMA) wird für das  $\alpha$ -Methoxystyrol stets ein Parameter  $r_2 = 0$  gefunden. Aus den Parametern der ersten drei Comonomeren läßt sich  $Q = 0,65$  und  $e = -1,20$  abschätzen. Der relativ niedere  $Q$ -Wert und die sehr geringe Reaktivität gegenüber dem Poly-MMA-Radikal zeigen, daß erhebliche sterische Hinderungen bei Polymerisationen mit diesem Monomeren auftreten.

### SUMMARY:

$\alpha$ -Methoxystyrene cannot be homopolymerised, neither by an anionic nor by a cationic or free radical mechanism. This monomer is more reactive in the cationic copolymerisation than vinyl ethyl ether. Its incapability to form longer sequences indicates a low ceiling temperature.

In the free radical copolymerisation with styrene, acrylonitrile, methacrylate and methyl methacrylate (MMA) the parameter for  $\alpha$ -methoxystyrene is always found to be zero. From the parameters of the first three comonomers the  $Q$ - and  $e$ -values are estimated to  $Q = 0.65$  and  $e = -1.20$ . The relatively low  $Q$  value and very low reactivity towards poly(MMA radicals) demonstrate the occurrence of considerable steric hindrance during polymerisations with  $\alpha$ -methoxystyrene.

### 1. Einleitung

Über die Polymerisation der  $\alpha$ -Alkoxystyrole ist bisher nichts bekannt. Sie dürften in gewissem Sinne Gegenstücke zu den untersuchten Atropasäurederivaten<sup>1–4)</sup> darstellen, indem sie als substituierte Vinyläther besonders leicht kationisch polymerisieren und bei der Mischpolymerisation das Verhalten von Monomeren mit tiefen  $e$ -Werten zeigen sollten.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Homo- und Copolymerisation des einfachsten Vertreters dieser Reihe, dem  $\alpha$ -Methoxystyrol (MOS).

## 2. Experimentelles

### 2.1. Darstellung des Monomeren

MOS wurde nach der Methode von TIFFENEAU<sup>5)</sup> dargestellt. Da in der Literatur keine genaue Beschreibung dieses Verfahrens zu finden ist, soll die in der vorliegenden Arbeit verwendete Vorschrift genau wiedergegeben werden:

In eine Aufschlämmung von 150 g (0,69 Mol) gelbem Quecksilberoxid in 200 ml Methanol und 104 g (1 Mol) Styrol werden 254 g (1 Mol) feinpulverisiertes Jod unter starkem Rühren und Wasserkühlung so rasch eingetragen, daß die Temperatur 40°C nicht übersteigt. Nach 1 Stde. Rühren bei Raumtemperatur wird das gebildete Quecksilberjodid und das überschüssige Quecksilberoxid abfiltriert. Zur Entfernung von nicht umgesetztem Jod und Methanol wird das Filtrat mehrmals mit 10-proz. KJ-Lösung ausgeschüttelt. Nach Zerstörung der letzten Jodreste mit wenig NaHSO<sub>3</sub> wird das Produkt über wasserfreiem Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und sofort weiterverwendet.

Das rohe 2-Methoxy-2-phenyläthyljodid wird mit einer Lösung von 46 g (2 Mol) Natrium in 1 l absolutem Methanol eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird der größte Teil des Methanols abdestilliert, der Rückstand auf gesättigte Kochsalzlösung gegossen und das gebildete  $\alpha$ -Methoxystyrol mit Benzol ausgeschüttelt. Die benzolische Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Sdp.<sub>4</sub> 60°C;  $n_D^{20} = 1,5433$  (Lit.<sup>6)</sup>;  $n_D^{20} = 1,5434$ ). Ausb. 74,5 g (56%). Gaschromatographische Reinheit: > 99%.

### 2.2. Polymerisationen

Die Lösungsmittel und die verwendeten Comonomeren wurden in üblicher Weise vor Gebrauch durch Destillation oder Rektifikation gereinigt. Das Tetrahydrofuran wurde anschließend aus einer Natriumnaphthalinlösung unter Argon abdestilliert. Borfluorid-ätherat und Azoisobuttersäuredinitril wurden von der Fa. Fluka AG, Buchs SG, bezogen und ohne weitere Reinigung verwendet. Natriumnaphthalin wurde in bekannter Weise aus seinen Komponenten in absolutem Tetrahydrofuran erzeugt. Alle Polymerisationen wurden in Ampullen unter Reinargon durchgeführt. Die radikalischen Copolymerisationen wurden bei einem Umsatz von ca. 5% abgebrochen, bei Versuchen mit extremen Molverhältnissen sogar früher. Die gebildeten Polymeren wurden durch Umfällen aus Benzol oder Methylenchlorid in Methanol oder Petroläther gereinigt. Ihre Zusammensetzung wurde durch C- bzw. N-Bestimmung ermittelt.

## 3. Resultate

Mit keiner Methode konnte eine Homopolymerisation des MOS erzielt werden. Bei Versuchen zur radikalischen Polymerisation mit Azoisobutyrodinitril während 2 Tagen bei 60°C wurde das Monomere praktisch unverändert zurückerhalten. Das gleiche Resultat wurde bei Versuchen zur anionischen Polymerisation mit Natriumnaphthalin in Tetrahydrofuran im Temperaturbereich von -78 bis +20°C erhalten, obwohl eine intensiv rot-braune Färbung dabei aufgetreten war, die auf die Bildung von Carbanionen hinweist.

Bei Versuchen zur kationischen Polymerisation in Methylenchlorid mit Borfluorid-Ätherat als Initiator bei  $-78^{\circ}\text{C}$  trat Gelbfärbung auf, ohne daß eine Polymerisation festgestellt werden konnte. In solchen Ansätzen trat beim Aufwärmen auf Raumtemperatur eine heftige Verharzungsreaktion ein. Bei ähnlichen Versuchen zur kationischen Copolymerisation mit Vinyläthyläther wurden bei  $-70^{\circ}\text{C}$  an MOS reiche Copolymerisate gebildet (vgl. Tab. 1), wobei die Polymerisationsgeschwindigkeit mit zunehmendem MOS-Anteil stark abfiel.

Tab. 1. Kationische Copolymerisationen von Vinyläthyläther ( $M_1$ ) mit  $\alpha$ -Methoxystyrol ( $M_2$ )

Monomerenverhältnis $M_1/M_2$ (Mol/Mol)		Umsatz (%)	Polymeres	
Beginn der Polymerisation	Ende		Analyse (% C)	Monomerenverhältnis $m_1/m_2$ (Mol/Mol)
0,99	1,17	38	76,60	0,74
0,50	0,67	49	78,42	0,34
0,25	0,22	36	78,56	0,31

MOS läßt sich radikalisch mit Vinylmonomeren copolymerisieren. In den Abb. 1–3 sind die Molverhältnisse der im Polymeren eingebauten Grundbausteine  $f$  gegen das Molverhältnis der eingesetzten Monomeren  $F$  für Versuche mit Styrol, Acrylnitril, Acrylsäuremethylester und Methylmethacrylat bei  $60^{\circ}\text{C}$  aufgetragen. Wie ersichtlich, gilt in allen Fällen die vereinfachte Beziehung:

$$f = r_1 F + 1 \quad (1)$$

Der Parameter des MOS,  $r_2$ , ist folglich stets gleich Null. Die aus den Neigungen der Geraden erhaltenen Parameter  $r_1$  sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Tab. 2. Copolymerisationsparameter von Vinylmonomeren mit  $\alpha$ -Methoxystyrol ( $M_2$ )  
( $r_2 = 0$ )

$M_1$	$r_1$
Styrol .....	$2,7 \pm 0,6$
Acrylnitril .....	$0,06 \pm 0,005$
Methylacrylat .....	$0,17 \pm 0,01$
Methylmethacrylat .....	$2,5 \pm 0,3$

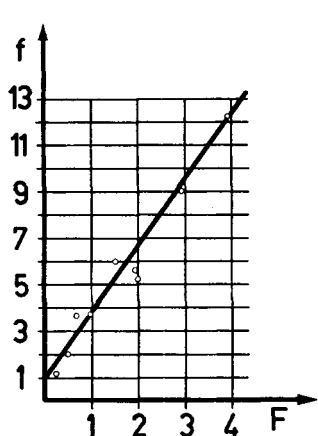


Abb. 1. Abhängigkeit des Monomerenverhältnisses im Polymeren ( $f$ ) vom Molverhältnis der eingesetzten Monomeren ( $F$ ) bei der Copolymerisation von Styrol ( $M_1$ ) mit  $\alpha$ -Methoxystyrol ( $M_2$ )

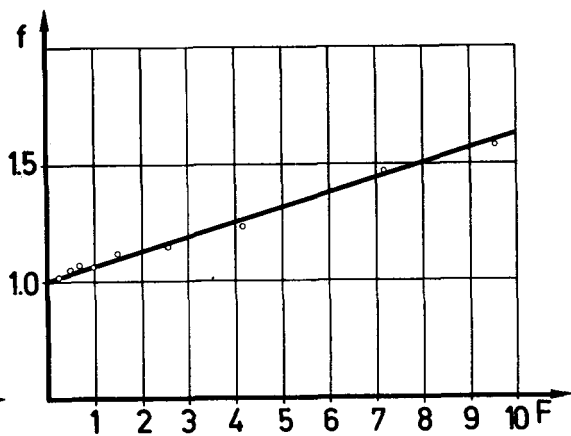


Abb. 2. Abhängigkeit des Monomerenverhältnisses im Polymeren ( $f$ ) vom Molverhältnis der eingesetzten Monomeren ( $F$ ) bei der Copolymerisation von Acrylnitril ( $M_1$ ) mit  $\alpha$ -Methoxystyrol ( $M_2$ )

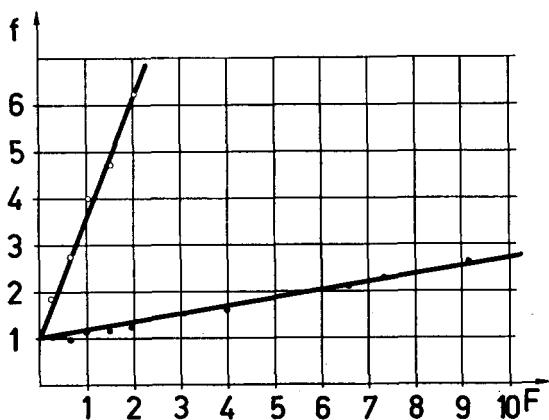


Abb. 3. Abhängigkeit des Monomerenverhältnisses im Polymeren ( $f$ ) vom Molverhältnis der eingesetzten Monomeren ( $F$ ) bei der Copolymerisation von Methylacrylat ● und Methylmethacrylat ○ mit  $\alpha$ -Meth-oxystyrol ( $M_2$ )

#### 4. Diskussion

Bekanntlich können sich  $\alpha$ -Alkoxystryrole in einer Radikalkettenreaktion in die isomeren Alkylphenylketone umlagern<sup>7)</sup>. Eine solche Umlagerung des MOS zu Propiophenon wurde aber unter den gewählten Bedingungen nicht beobachtet und kann daher nicht für die Unfähigkeit dieses Monomeren, radikalisch Homopolymerisate zu bilden, verantwortlich gemacht werden.

Der Einfluß der elektronenabgebenden Methoxygruppe läßt zwar eine Hemmung der anionischen Polymerisation erwarten, die kationische Polymerisation müßte jedoch um so leichter ablaufen. Dies trifft jedoch nur insofern zu, als das MOS bei der kationischen Mischpolymerisation neben dem Vinyläthyläther bevorzugt eingebaut wird, offensichtlich infolge der zusätzlichen Resonanzstabilisierung des entstehenden Kations durch den Phenylkern. Trotz dieser höheren Reaktivität kann aber das MOS, wie die Versuche deutlich zeigen, selbst bei  $-70^{\circ}\text{C}$  keine längeren Sequenzen bilden (vgl. Tab. 1).

Letzteres spricht für das Vorliegen einer sehr tiefen Ceiling-Temperatur, die dadurch zustande kommt, daß sich die Methoxygruppen und die Phenylkerne im Polymeren sehr stark behindern. Der Vergleich mit der Ceiling-Temperatur des Methylatropats<sup>2)</sup> führt zu der unerwarteten Folgerung, daß die Methoxygruppe sperriger als die Carboxymethylgruppe sein muß. Dies dürfte darauf beruhen, daß eine Verbreiterung des Substituenten die Spannungen im Polymerenmolekül weniger verstärkt als eine Vergrößerung der Ausdehnung gegen die Hauptkette zu und steht in Analogie zu der Beobachtung, daß eine *o*-Substitution im  $\alpha$ -Methylstyrolmolekül die Polymerisation verhindert<sup>8)</sup>.

Das Verhalten bei der radikalischen Copolymerisation bestätigt diese Vorstellung. Im Gegensatz zu der kationischen Copolymerisation bei  $-70^{\circ}\text{C}$  können radikalisch bei  $+60^{\circ}\text{C}$  keine MOS-Sequenzen gebildet werden, wodurch der Parameter für dieses Monomere in allen Fällen Null wird.

Durch Kombination der Parameter der verschiedenen Comonomeren können die *Q*- und *e*-Werte ermittelt werden. Am anschaulichsten gelingt dies graphisch durch Verwendung der umgeformten ALFREY-PRICE-Gleichung:

$$\ln (r_1/Q_1) + e_1^2 = -\ln Q_2 + e_1 e_2 \quad (2)$$

Beim Auftragen des Ausdrucks der linken Seite der Gl. (2) gegen  $e_1$  sollten die Punkte für verschiedene Comonomere ( $M_1$ ) auf einer Geraden der Neigung  $e_2$  mit dem Ordinatenabschnitt  $-\ln Q_2$  zu liegen kommen. Für die drei Monomeren Styrol, Acrylnitril und Methylacrylat ist diese Bedingung annähernd erfüllt und liefert  $Q_2 = 0,65$  und  $e_2 = -1,2$  (Abb. 4).

Während der *e*-Wert im erwarteten Bereich liegt, ist der gefundene *Q*-Wert kleiner als für  $\alpha$ -substituierte Styrole ( $Q \geq 1$ ) zu erwarten ist<sup>9)</sup> und läßt das Vorliegen einer sterischen Hinderung bei der Addition des Comonomerenradikals an das MOS vermuten. Diese Hinderung wird

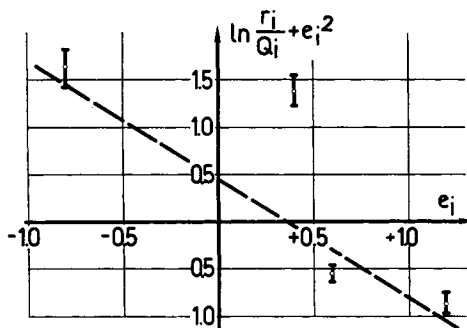


Abb. 4. Diagramm zur Ermittlung der Q- und e-Werte nach Gl. (2)

beim endständig disubstituierten Polymethylmethacrylatradikal so groß, daß die Resultate sich nicht mehr in das Schema der anderen Monomeren einfügen (Abb. 4). Dies rechtfertigt die von ALFREY und YOUNG<sup>9)</sup> geäußerten Vorbehalte über die Anwendbarkeit des Q-e-Schemas bei disubstituierten Äthylenderivaten.

Herrn Prof. Dr. R. SIGNER möchte ich für viele anregende Diskussionen und für die kritische Durchsicht des Manuskripts an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

- <sup>1)</sup> K. CHIKANISHI und T. TSURUTA, Makromolekulare Chem. **73** (1964) 231; **81** (1965) 198, 211.
- <sup>2)</sup> H. HOFFF, H. LÜSSI und L. BORLA, Makromolekulare Chem. **81** (1965) 268.
- <sup>3)</sup> L. J. HUGHES und E. PERRY, J. Polymer Sci. A **3** (1965) 1527.
- <sup>4)</sup> W. FUNKE, Makromolekulare Chem. **93** (1966) 33.
- <sup>5)</sup> M. TIFFENEAU, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **145** (1907) 813.
- <sup>6)</sup> S. WINSTEIN und L. L. INGRAHAM, J. Amer. chem. Soc. **77** (1955) 1741.
- <sup>7)</sup> K. B. WIBERG und B. J. ROWLAND, J. Amer. chem. Soc. **77** (1955) 1159; K. B. WIBERG, T. M. SHRYNE und R. R. KINTNER, *ibid.* **79** (1957) 3160; K. B. WIBERG, R. R. KINTNER und E. L. MOTELL, *ibid.* **85** (1963) 450.
- <sup>8)</sup> H. HOFFF und H. LÜSSI, Makromolekulare Chem. **62** (1963) 31.
- <sup>9)</sup> T. ALFREY, jr. und L. J. YOUNG, High Polymers Vol. XVIII: Copolymerization, Interscience Publ., New York 1964, S. 73.