

## Synthese und Luftvernetzung von Dimethylfulven-Copolymerisaten\*\*

Ulrich Schädeli und Markus Neuenschwander\*

**Abstract:** Cationic copolymerization of 6,6-dimethylfulvene (**1**) with styrene, ethoxyethene, and cyclopentadiene has been investigated. For the system **1** ( $M_1$ )/cyclopentadiene ( $M_2$ ) copolymerization-parameters  $r_1 = 21.5$  and  $r_2 = 0.053$  have been determined; this shows that **1** is very easily incorporated into the growing polymer chain. Since copolymers of **1** contain structural units of type **2**, they are sensitive to air, thus forming a polymeric network.

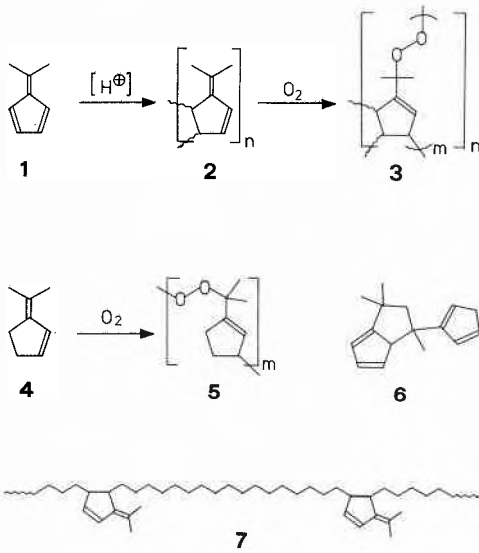
\* *Korrespondenz:* Prof. Dr. M. Neuenschwander  
Institut für Organische Chemie  
Universität Bern  
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

\*\* Teil der Dissertation von U.S., Universität Bern (1986). Diese Arbeit wurde von der Ciba-Geigy AG, Basel und Marly, unterstützt.

Obwohl 6,6-Dimethylfulven **1** durch Kondensation von Aceton mit Cyclopentadien leicht zugänglich<sup>[1]</sup> und seit Jahrzehnten als polymerisationsfähig bekannt ist<sup>[2]</sup>, wurde es bisher industriell nicht für Polymerisationen eingesetzt. Tatsächlich führt jedoch die *kationische Polymerisation*

von **1** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu löslichen Polymeren **2** mit hohem Molekulargewicht<sup>[3]</sup>, deren Struktur spektroskopisch nachgewiesen worden ist<sup>[4]</sup>. Die gefällten und getrockneten Polymerisate **2** reagieren mit Luftsauerstoff sehr leicht zu vernetzten unlöslichen Produkten. Modellversuche zeigen, dass Diene des Typs **4** ein Moläquivalent Sauerstoff aufnehmen und oligomere Peroxide **5** bilden<sup>[5]</sup>. Damit wird wahrscheinlich, dass die Luftvernetzung von Polydimethylfulven **2** zu Netzwerken mit Strukturelementen **3** führt.

Auch bei der *radikalischen Polymerisation* von **1** werden vorwiegend Produkte der Struktur **2** gebildet<sup>[6]</sup>, doch sind die mittleren Molekulargewichte wesentlich kleiner als bei der kationischen Polymerisation ( $M_n$  ca. 40 000,  $M_w$  ca. 250 000). Völlig anders verläuft hingegen die *anionische Polymerisation* von **1** mit Na-Cyclopentadienid als Initiator: Aus dem niedermolekularen Oligomergemisch lässt sich als Hauptprodukt 1-Cyclopentadienyl-1,3,3-trimethyl-tetrahydropentalen **6** als Tautomergemisch isolieren<sup>[7]</sup>.



feinteiligen Niederschläge durch Filtration oder Zentrifugation abgetrennt und bei  $10^{-3}$  Torr/20 °C getrocknet. Mit Ausnahme der durch Substanzpolymerisation von 1 mit Styrol oder Cyclopentadien erhaltenen Produkte waren die Copolymerisate in Lösungsmitteln wie  $CH_2Cl_2$  oder THF löslich. Viskositätsmessungen für die durch Lösungspolymerisation in  $CH_2Cl_2$  erhaltenen Copolymerisate ergaben bei Konzentrationen von je 8 mg/mL gelöstem Polymerpulver in THF folgende reduzierten Viskositäten  $\eta_{red}$ : 6.20 mL/g für das Styrol/1-Copolymerisat, 67.1 mL/g für das Ethoxyethen/1-Copolymerisat und 19.6 mL/g für das Cyclopentadien/1-Copolymerisat. Im letzten Fall ergaben GPC-Messungen die mittleren Molekulargewichte:  $M_n = 9490$ ,  $M_w = 30\,360$ <sup>[9]</sup>.

Das Einbauverhältnis der Monomere im Polymer  $m_o/m_F$  kann UV- oder NMR-spektroskopisch abgeschätzt werden. Be-

Die  $O_2$ -Empfindlichkeit der Strukturelemente 2 könnte dann zu praktischen Anwendungen führen, wenn es gelänge, in beliebige Polymerketten gelegentlich Dihydrofulven-Strukturelemente einzubauen (vgl. 7). Wir untersuchten deshalb die kationische Copolymerisation von 6,6-Dimethylfulven (1) mit einer Reihe von Monomeren.

Die kationische Copolymerisation von 1 mit Monomeren wie Styrol, Ethoxyethen oder Cyclopentadien führt ohne Lösungsmittel oder in  $CH_2Cl_2$ -Lösung nach kurzer Zeit mit hohen Ausbeuten zu fällbaren Copolymerisaten (Tabelle 1)<sup>[8]</sup>. Da 1 bevorzugt eingebaut wird, lässt sich das Fulven im Unterschuss einsetzen. Im Hinblick auf die geplante Luftvernetzung wurde meist ein Monomerenverhältnis von 15 (Fulven): 85 (Olefin) gewählt. Als Initiator ist  $SnCl_4$  der wenig wirksamen Trichloressigsäure weit überlegen; für die Copolymerisation von 1 mit Styrol erwies sich ein 1:1-Gemisch von  $SnCl_4$  und  $CCl_3COOH$  als wirksam.

Nach Reaktionsabbruch (durch Zugabe von Triethylamin) und Fällung wurden die

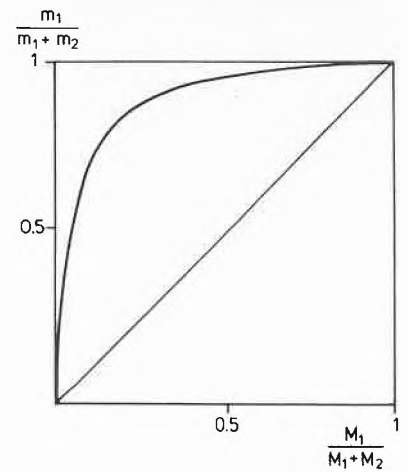


Fig. 1. Copolymerisationsdiagramm des Systems 6,6-Dimethylfulven ( $1 = M_1$ )/Cyclopentadien ( $= M_2$ ). Ordinate: Molenbruch des ins Polymer eingebauten 1; Abszisse: Molenbruch des vorgelegten monomeren 1.

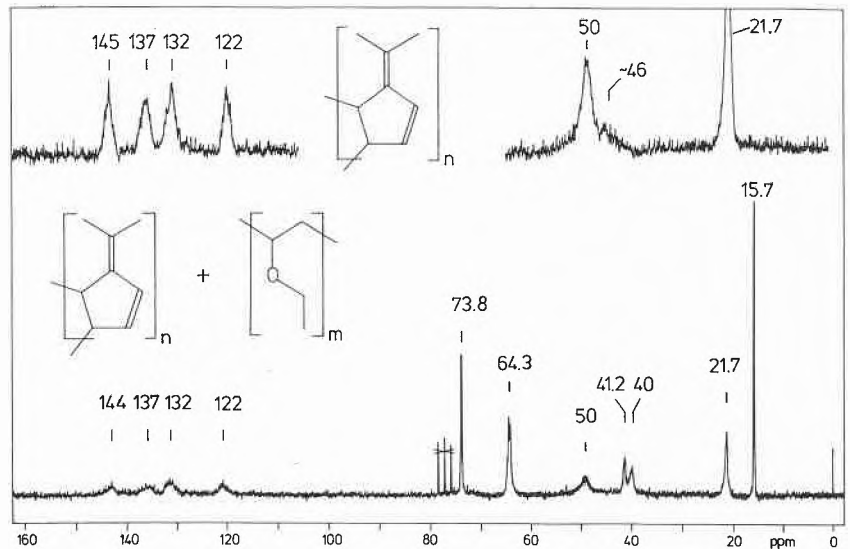


Fig. 2.  $^{13}C$ -NMR-Spektrum eines Copolymerisats von 1 und Ethoxyethen (25 MHz,  $CDCl_3$ ). Eingerückt:  $^{13}C$ -NMR-Spektrum von kationischem Poly(6,6-dimethylfulven).

Tabelle 1. Copolymerisation von Olefinen mit 6,6-Dimethylfulven (1)<sup>[a]</sup>.

Olefin	$c_o$ [mol/L]	$c_F$ [mol/L]	$c_o/c_F$	I	$c_i$ [%]	LM	t [min]	T [K]	U [%]	$m_o/m_F$	$F_P$	$F_R$
Styrol	Subst.	Subst.	95/5	$CCl_3COOH$ + $SnCl_4$	je 0.5	—	30	293	100	[b]	[c]	violett
	1.27	0.141	90/10		je 0.5	$CH_2Cl_2$	45	293	100	9:1	blassgelb	
	0.806	0.141	85/15		je 0.5		60	293	87	3:1		
Ethoxyethen	0.806	0.141	85/15	$SnCl_4$	0.5	—	60	293	100	8.5:1	blassgrün	dunkelgrün
	Subst.	Subst.	85/15		0.5	—	5	293	37	3:1		
Cyclopentadien	0.806	0.141	85/15	0.1	—	$CH_2Cl_2$	30	293	63	3:1	weiss	violett
	Subst.	Subst.	85/15				0.1	—	5	293	100	[b]

[a] Zeichenerklärung:  $c_o$  = Olefinkonzentration;  $c_F$  = Fulvenkonzentration;  $c_o/c_F$  = Monomerenverhältnis; I = Initiator;  $c_i$  = Initiatorkonzentration (Mol-% bez. Olefin); LM = Lösungsmittel; t = Reaktionszeit; T = Reaktionstemperatur; U = Umsatz (Ausbeute an isoliertem Polymerisat);  $m_o/m_F$  = Einbauverhältnis von Olefin und Fulven im Polymerisat;  $F_P$  = Farbe des Polymerisats nach Abbruch und Ausfällen;  $F_R$  = Farbe der aktiven Reaktionslösung vor Abbruch; Subst. = Substanzpolymerisation ohne LM.

[b] Nicht bestimmbar, da das Polymerisat unlöslich ist.

[c] Unbekannt, da eine Trennung unmöglich ist; vgl. [b].

reits die Werte in Tabelle 1 deuten an, dass bei kleinen Umsatzgraden bevorzugt 1 eingebaut wird. Dies wurde für das System Dimethylfulven/Cyclopentadien durch Bestimmung der Copolymerisationsparameter bei kleinen Umsatzgraden quantifiziert. Die graphisch ermittelten Parameter (zum Vorgehen vgl. z.B. [10]) betragen  $r_1 = 21.5$  und  $r_2 = 0.053$ <sup>[11]</sup>. Diese Werte zeigen, dass beide wachsenden Kettenenden bevorzugt das Fulven einbauen, so dass das Monomergemisch rasch an 1 verarmt. Das entsprechende Copolymerisationsdiagramm ist in Fig. 1 wiedergegeben. Der Kurvenverlauf entspricht einer idealen Copolymerisation ( $r_1 \cdot r_2 = 1$ ).

Die spektroskopische Strukturaufklärung zeigt, dass die Strukturelemente der

Copolymerisate denen der Homopolymere entsprechen. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des 1:3-Copolymerisats von **1** und Ethoxyethen (Fig. 2) entsprechen die Signale bei 144, 137, 132, 122 (Vinyl-C-Atome), 50 und 21.7 ppm den Dimethylfulven-Strukturelementen (vgl. eingerücktes Spektrum), die Signale bei 73.8, 64.3, 41.2, 40 und 15.7 ppm den Ethoxyethen-Strukturelementen.

Ähnlich wie die **1**-Homopolymerisate sind auch die **1**-Copolymerisate (Tabelle 1) sauerstoffempfindlich. Die  $\text{O}_2$ -Aufnahmekurve der gefällten Copolymerisate lässt sich bequem gravimetrisch bestimmen; sie verläuft erwartungsgemäss wesentlich flacher als diejenige des **1**-Homopolymerisats. Nach 1-2 Tagen sind unlösliche,  $\text{O}_2$ -vernetzte Produkte entstanden. Die zeitliche Zunahme des Vernetzungsanteils (Fig. 3) kann so bestimmt werden, dass einige Tropfen Copolymerisatlösung auf eine Reihe von Objektträgern gebracht werden. Nach dem Trocknen bei  $10^{-1}$  Torr werden die Objektträger dem Luftsauerstoff ausgesetzt. Nichtvernetzte Anteile der Proben werden sodann während 12 h in einer Küvette mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eluiert. Nach erneutem Trocknen ( $10^{-1}$  Torr) kann der auf dem Objektträger verbliebene Anteil an vernetztem Produkt ermittelt werden. Fig. 3 zeigt, dass der Vernetzungsanteil nach 2 Tagen bereits rund 80% beträgt.

Aus unseren Untersuchungen geht hervor, dass kationische Copolymerisate von **1** hergestellt werden können, die die für Dimethylfulven-Homopolymerisate typische  $\text{O}_2$ -Empfindlichkeit aufweisen. Damit sind die Voraussetzungen für praktische Anwendungen gegeben. Da auch radikalische Copolymerisationen von **1** möglich sind, die zu denselben  $\text{O}_2$ -vernetzbaaren Strukturelementen des Typs **2** führen, lässt

sich für Copolymerisationen von **1** ein breiter Anwendungsbereich voraussehen.

Eingegangen am 2. Juni 1986 [FC 71]

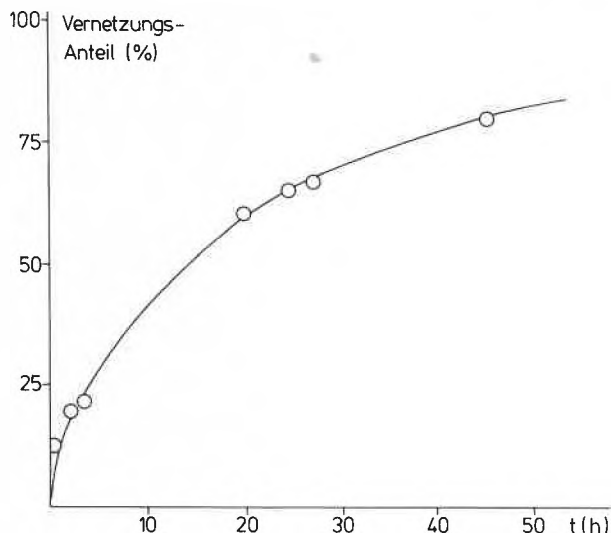


Fig. 3. Abhängigkeit des Vernetzungsanteils eines Cyclopentadien/**1**-Copolymerisats ( $m_o/m_f = 3:1$ ) von der Expositionszeit (in Stunden) an der Luft.

- [1] P. Yates, in H. Hart, G. J. Karabatsos (Ed.): *Allylic Chemistry*, Vol. 2, Academic Press, New York (1968).
- [2] H. Mains, J. H. Day, *J. Polym. Sci. B1* (1963) 347.
- [3] C. Rentsch, M. Slongo, S. Schönholzer, M. Neuenschwander, *Makromol. Chem.* 181 (1980) 19.
- [4] M. Slongo, S. Schönholzer, C. Rentsch, M. Neuenschwander, *Makromol. Chem.* 181 (1980) 31.
- [5] U. Schädeli, M. Neuenschwander, *Chimia* 40 (1986) 239.
- [6] M. Fischer, Diplomarbeit, Universität Bern (1981).

- [7] P. Kronig, M. Slongo, M. Neuenschwander, *Makromol. Chem.* 183 (1982) 359.
- [8] Schlechtere Ergebnisse werden mit 1-Vinyl-2-pyrrolidon oder Tetrahydrofuran (THF) erhalten. Bei der Umsetzung von **1** mit Vinylpyrrolidon unter den Bedingungen von Tabelle 1 konnte wohl ein Copolymerisat gefällt werden, das sich jedoch in  $\text{CDCl}_3$  unter Gelbfärbung (**1**) rasch in die Monomere zersetzte. Bei Copolymerisationsversuchen von **1** mit THF wurde nur **2** isoliert.
- [9] Für die GPC-Messungen danken wir Dr. B. Kilchör, Ciba-Geigy AG, Marly.
- [10] B. Vollmert: *Polymer Chemistry*, Springer, Berlin (1973), p. 99.
- [11]  $r_1$  gibt an, um wieviel schneller wachsende Ketten mit endständigen «Fulvenyl-Kationen» mit monomerem Fulven reagieren als mit Cyclopentadien.  $r_2$  gibt an, um wieviel schneller wachsende Ketten mit endständigen «Cyclopentadienyl-Kationen» mit monomerem Cyclopentadien reagieren als mit Fulven.