

# MISCHPOLYMERISATION DES ACRYLNITRILS MIT BUTYLACRYLAT

## DIE BESTIMMUNG DER MISCHPOLYMERISATIONSPARAMETER UND DER $Q$ - UND $e$ -WERTE FÜR BUTYLACRYLAT\*

J. MÜLLER

*Forschungsinstitut für Plaste, Brno*

Eingegangen am 7. Juni 1954

Es wurden die Parameter der Mischpolymerisation des Monomerenpaares Acrylnitril—Butylacrylat bei der Radikalblockpolymerisation bestimmt. Die für  $r_1 = 1,003 \pm 0,012$  und  $r_2 = 1,005 \pm 0,005$  gefundenen Werte zeigen, dass in diesem Falle eine echte azeotrope Mischpolymerisation vorliegt. Gleichzeitig sind auch die  $Q$ - und  $e$ -Werte für Butylacrylat bestimmt worden ( $Q = 0,4$ ;  $e = 1,0$ ).

Die Zusammensetzung eines Mischpolymerisats wird durch die Differentialgleichung für die Mischpolymerisation wiedergegeben,

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{r_1 M_1 + M_2}{r_2 M_2 + M_1}, \quad (1)$$

die Mayo und Lewis<sup>1</sup>, Alfrey und Goldfinger<sup>2</sup> und Wall<sup>3</sup> unabhängig voneinander abgeleitet haben; diese Autoren haben sich auf eine einheitliche Symbolik geeinigt<sup>4</sup>, die auch in dieser Arbeit angewendet wird.

Zur Bestimmung der Mischpolymerisationsparameter benutzt man ausser der Differentialgleichung auch ihre Integralform, weiters die Modifikation von Finemann und Ross<sup>5</sup> und auch die Integralgleichung von Medwjedjeff

$$\frac{m_1}{M_1} = \left( \frac{m_2}{M_2} \right)^K, \quad (2)$$

worin

$$K = \frac{r_1 \frac{M_1}{M_2} + 1}{r_2 + \frac{M_1}{M_2}}. \quad (3)$$

Der Vorteil der Anwendung dieser Gleichung besteht in ihrer einfachen numerischen Auswertung, jedoch ist sie von geringerer Genauigkeit. Sie gilt nämlich nur dann genau, wenn

$$\frac{M_1}{M_2} - \frac{m_1}{m_2} = 0. \quad (4)$$

\* Diese Arbeit erschien bereits in tschechischer Sprache in Chem. listy 48, 1593 (1954).

Ist die Reaktivität der beiden Monomeren der Mischpolymerisation annähernd gleich, dann hat die Gleichung von Medwedjeff auch für grössere Umsätze genaue Gültigkeit. Falls jedoch die Werte der Mischpolymerisationsparameter verschieden sind, so hat diese Gleichung nur für kleinere Umsätze Gültigkeit, wo die Beziehung (4) annähernd erhalten ist.

Da die Mischpolymerisationsparameter das Verhalten nur eines Monomerenpaares bei der Mischpolymerisation beschreiben, haben Alfrey und Price<sup>7</sup> versucht, allgemein die Mischpolymerisationsfähigkeit der Monomeren durch die  $Q$ - und  $e$ -Werte zu charakterisieren, wobei  $Q$  der Masstab der allgemeinen Reaktivität des Monomeren sein soll und  $e$  seine polaren Eigenschaften ausdrücken soll. Die Beziehung der Mischpolymerisationsparameter zu den  $Q$ - und  $e$ -Werten wird durch die Gleichungen

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp [-e_1(e_1 - e_2)] \quad (5a)$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp [-e_2(e_2 - e_1)] \quad (5b)$$

ausgedrückt. Die Verallgemeinerung des Verhaltens der Monomeren bei der Mischpolymerisation von Alfrey und Price hat bloss semiquantitative Geltung und versagt bei mehrfach substituierten Äthylenmonomeren; sie wird bisher in der Literatur diskutiert<sup>8-10</sup>.

In der vorliegenden Arbeit haben wir die Mischpolymerisation des Acrylnitrils mit Butylacrylat experimentell verfolgt, die Mischpolymerisationsparameter berechnet und die erhaltenen Ergebnisse nach den oben angeführten Berechnungsarten miteinander verglichen. Ebenfalls haben wir die  $Q$ - und  $e$ -Werte nach Alfrey und Price für Butylacrylat berechnet.

## Experimenteller Teil

### Reagenzien

*Acrylnitril.* Monomeres Acrylnitril wurde durch Reaktion von Acetaldehyd mit Cyanwasserstoff dargestellt; das dabei gebildete Acetaldehydcyanhydrin wurde acetyliert und der Pyrolyse unterworfen. Zur Reinigung wurde es mit gesättigter  $\text{NaHSO}_3$ - und 20%-iger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung geschüttelt. Das in dieser Weise gereinigte Monomere wurde über Silicagel getrocknet, mit 2% Hydrochinon stabilisiert und bei  $-10^\circ$  aufbewahrt. Sdp.  $76,2^\circ/746$  mm,  $d_4^{20}$  0,812;  $n_D^{20}$  1,3912.

*Butylacrylat* war das Erzeugnis des VEB Organik, Gottwaldov. Es wurde zur Reinigung<sup>11</sup> mit NaOH-Lösung geschüttelt, über Silicagel getrocknet und unter den gleichen Bedingungen wie Acrylnitril aufbewahrt. Sdp.  $145,2^\circ/746$  mm,  $d_4^{20}$  0,901;  $n_D^{20}$  1,4184.

Unmittelbar vor der Anwendung wurden die beiden Monomeren über eine 30 cm lange, mit Raschigingen gefüllte Hempelkolonne destilliert.

*Benzoylperoxyd.* Es wurde ein aus Chloroform umkristallisiertes Präparat von 97,2% Benzoylperoxydgehalt verwendet.

*Dimethylformamid* eigener Erzeugung wurde vor Gebrauch rektifiziert; Sdp.  $153,6^\circ/746$  mm;  $d_4^{20}$  0,9479;  $n_D^{20}$  1,4310. *Methanol* und *Aceton purrissimum* waren Erzeugnisse des Vereins für chemische und metallurgische Produktion. *Leichtnazin:* Es wurde die Fraktion vom Sdp. 40 bis  $70^\circ$  verwendet. Wir verwendeten medizinischen *Stickstoff*, der von Spuren Sauerstoff nach Zimmermann<sup>12</sup> mittels  $\text{TiCl}_3$  gereinigt wurde.

### Arbeitsweise

Die Block-Mischpolymerisation wurde in zugeschmolzenen Glasampullen ausgeführt. Eine berechnete Menge der frisch destillierten, entgasten und unterkühlten Monomeren wurde in unterkühlte Ampullen abgemessen, in die vorher eine solche Menge Benzoylperoxyd vorgelegt war,

dass seine Gewichtskonzentration in den Monomeren 0,5% betrug. Die gefüllten Ampullen wurden 3—5 Minuten mit Stickstoff durchspült und zugeschmolzen. Die Mischpolymerisation erfolgte im Thermostaten bei einer Temperatur von  $60 \pm 0,05^\circ \text{C}$ .

Es wurden zwei Reihen von Versuchen ausgeführt, die sich im Umsatz unterschieden. Die erste Versuchsreihe wurde so durchgeführt, dass der Umsatz nicht grösser als 4% war, während der Umsatz in der zweiten Versuchsreihe etwa 15% betrug. Nach Erreichung der erwünschten Konversion wurde die weitere Mischpolymerisation durch Zugabe von Hydrochinon abgebrochen und das entstandene Mischpolymerisat mit überschüssigem Methanol gefällt. Der Niederschlag wurde durch mehrmaliges Dekantieren mit Methanol gewaschen und bei  $25^\circ$  und annähernd 100 mm Druck zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der prozentuelle Umsatz wurde durch Wägen bestimmt. Der prozentuelle Stickstoffgehalt, der die Zusammensetzung des Mischpolymerisats angibt, wurde nach Rose und und Zilliotte<sup>19</sup> bestimmt. Diese Bestimmung erwies sich von ausreichender Genauigkeit, obwohl in der Literatur<sup>14,15</sup> die Ansichten über die Genauigkeit der Stickstoffbestimmung in Polyacrylnitril verschieden sind. Jede Stickstoffbestimmung wurde zweimal ausgeführt. Die Mischpolymerisatprobe wurde vor der Analyse in Aceton gelöst und mit Leichtbenzin umgefällt. Proben, die mehr als 50% Acrylnitril in gebundener Form enthalten, wurden aus Dimethylformamidlösung mit Methanol umgefällt.

## Ergebnisse und Diskussion

### Mischpolymerisationsparameter

Zur Bestimmung der Mischpolymerisationsparameter wurden zwei Reihen von Versuchen, Versuchsreihe A und B, von je neun Bestimmungen ausgeführt. Tab. II zeigt die erhaltenen Ergebnisse und Abb. 1 die Mischpolymerisationskurve des Monomerenpaares Acrylnitril-Butylacrylat.

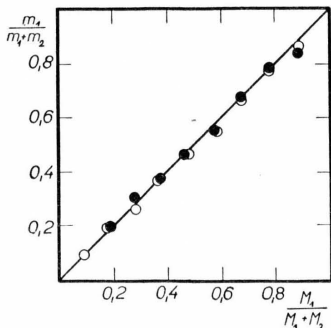


Abb. 1

Mischpolymerisationskurve des Monomerenpaares Acrylnitril-Butylacrylat  
Die mit ● bezeichneten Werte gelten für niedrige Umsätze, die mit ○ bezeichneten für höhere Umsätze.

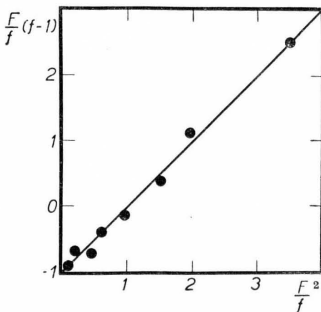


Abb. 2

Lösung der Mischpolymerisationsparameter nach der Methode von Finemann und Ross

Die Werte der Reihe A dienen zur Berechnung der Mischpolymerisationsparameter mittels der Differential-Mischpolymerisationsgleichung und die der Reihe B für ihre Bestimmung mittels der Integralform der Mischpolymerisationsgleichung (Abb. 3), der Medwedjeffschen Beziehung und der

Finemann-Ross-Gleichung (Abb. 2). Die für das Monomerenpaar Acrylnitril-Butylacrylat erhaltenen Werte  $r_1$  und  $r_2$  sind in Tab. II angeführt.

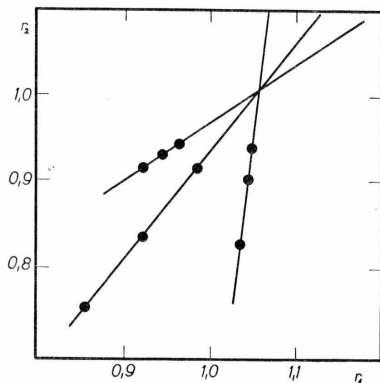


Abb. 3

Graphische Bestimmung der Mischpolymerisationsgleichung

Die Bestimmung der Mischpolymerisationsparameter mittels der Differentialgleichung ist zwar genau, jedoch ist die Arbeitsweise im Gebiet niedriger Umsätze experimentell ziemlich schwierig. Die gleichen Ergebnisse wer-

Tabelle I

Block-Mischpolymerisation von Acrylnitril mit Butylacrylat

| Versuch<br>Nr. | $\frac{M_1}{M_1 + M_2}$ | % Umsatz | % Stickstoff | $\frac{m_1}{m_1 + m_2}$ |
|----------------|-------------------------|----------|--------------|-------------------------|
| A 1            | 0,091                   | 3,14     | 2,33; 2,47   | 0,089                   |
| A 2            | 0,184                   | 3,63     | 5,36; 5,42   | 0,200                   |
| A 3            | 0,278                   | 3,55     | 7,40; 7,56   | 0,296                   |
| A 4            | 0,375                   | 2,94     | 10,10; 10,11 | 0,382                   |
| A 5            | 0,474                   | 3,70     | 12,32; 12,60 | 0,471                   |
| A 6            | 0,575                   | 2,88     | 14,74; 14,86 | 0,561                   |
| A 7            | 0,677                   | 2,36     | 17,93; 17,97 | 0,680                   |
| A 8            | 0,783                   | 2,57     | 20,78; 20,84 | 0,787                   |
| A 9            | 0,888                   | 3,56     | 22,30; 22,50 | 0,846                   |
| B 1            | 0,091                   | 15,01    | 2,36; 2,44   | 0,091                   |
| B 2            | 0,184                   | 18,30    | 5,32; 5,38   | 0,198                   |
| B 3            | 0,278                   | 11,70    | 7,15; 7,27   | 0,265                   |
| B 4            | 0,375                   | 5,95     | 9,88; 10,12  | 0,378                   |
| B 5            | 0,474                   | 18,10    | 12,21; 12,39 | 0,465                   |
| B 6            | 0,575                   | 15,32    | 14,70; 14,86 | 0,559                   |
| B 7            | 0,677                   | 17,18    | 17,75; 18,01 | 0,676                   |
| B 8            | 0,783                   | 8,32     | 20,80; 20,82 | 0,787                   |
| B 9            | 0,888                   | 8,11     | 23,15; 23,25 | 0,875                   |

den unter Anwendung der Integralform der Mischpolymerisationsgleichung erhalten, die die Notwendigkeit der Arbeit im Gebiet niedriger Umsätze umgeht. Die numerische Auswertung ist jedoch sehr langwierig, da man die Hilfsparameter versuchsweise bestimmen muss. Die Bestimmungsweise der Parameter nach Finemann und Ross ist experimentell und rechnerisch bedeutend einfacher, wobei die gleiche Genauigkeit erzielt wird; nicht weniger genau erwies sich auch die Bestimmung der Parameterwerte nach Medwedjeff. In diesem Fall erfüllt jedoch das beschriebene Monomerenpaar gerade die Grenzbedingungen für die Gültigkeit der Medwedjeff-Beziehung, so dass man dieses Resultat nicht verallgemeinern kann.

Tabelle II

Werte der Mischpolymerisationsparameter  $r_1$  und  $r_2$  für Acrylnitril—Butylacrylat

|       | Differentialgleichung (1) | Integralform <sup>1</sup> | Medwedjeff (2)    | Finemann und Ross <sup>5</sup> |
|-------|---------------------------|---------------------------|-------------------|--------------------------------|
| $r_1$ | $1,003 \pm 0,012$         | 1,054                     | $1,035 \pm 0,023$ | $1,010 \pm 0,015$              |
| $r_2$ | $1,005 \pm 0,005$         | 1,011                     | $1,000 \pm 0,020$ | $1,016 \pm 0,020$              |

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dass das Monomerenpaar Acrylnitril-Butylacrylat ein echtes azeotropes Mischpolymer<sup>20</sup> bildet. Bisher sind in der Literatur nur zwei Monomerenpaare dieser Art beschrieben worden u. zw. Vinylidenchlorid—Methylacrylat<sup>21</sup> und Vinylacetat—*iso*Propenylacetat<sup>22,23</sup>.

#### Die $Q$ - und $e$ -Werte

Zur Bestimmung der Werte  $Q$  und  $e$  für Butylacrylat wurden die Ergebnisse von Arlman und Melville<sup>16</sup>, die bei der Mischpolymerisation von Styrol mit Butylacrylat die Parameter  $r_1 = 0,48 \pm 0,04$ ;  $r_2 = -0,15 \pm 0,04$  gefunden haben, weiters die von Macháček<sup>17</sup> für die Mischpolymerisation von Vinylidenchlorid mit Butylacrylat bestimmten Werte\*,  $r_1 = 0,87 \pm 0,12$ ;  $r_2 = 0,58 \pm 0,03$ , und die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse benutzt. Für das Referenzmonomere Vinylidenchlorid wurden die von Doak<sup>18</sup> erhaltenen Werte ( $Q = 0,2$ ;  $e = 0,6$ ) und für Acrylnitril die von Price bestimmten Werte ( $Q = 0,4$ ;  $e = 1,0$ ) verwendet.

Als Grundlage für die Berechnung dienten die Werte  $Q = 1,0$  und  $e = -0,8$  für Styrol.

Tabelle III

Die Konstanten  $Q$  und  $e$  für Butylacrylat

| Monomerenpaar                     | $Q$  | $e$  |
|-----------------------------------|------|------|
| Styrol—Butylacrylat .....         | 0,4  | 0,8  |
| Vinylidenchlorid—Butylacrylat ... | 0,34 | 0,96 |
| Acrylnitril—Butylacrylat .....    | 0,4  | 1,0  |

In Tabelle III sind die für Butylacrylat berechneten Werte  $Q$  und  $e$  angeführt. Diese aus den Mischpolymerisationsergebnissen mit drei Referenzmonomeren erhaltenen Werte stimmen miteinander gut überein.

\* Es wurden die für die Emulsionspolymerisation bestimmten Werte verwendet, da diese mit geringeren experimentellen Fehlern behaftet sind.

## Literatur

1. Mayo F. R., Lewis F. M.: J. Am. Chem. Soc. *66*, 1594 (1944).
2. Alfrey T., Goldfinger G.: J. Chem. Phys. *12*, 205 (1944).
3. Wall F. T.: J. Am. Chem. Soc. *66*, 2050 (1944).
4. Alfrey T., Mayo F. R., Wall F. T.: J. Polymer Sci. *1*, 581 (1946).
5. Finemann M., Ross S. D.: J. Polymer Sci. *5*, 259 (1950).
6. Medwedjeff S., Gindin L., Abkin A.: Z. fiz. chim. *21*, 1269 (1947).
7. Alfrey T., Price C. C.: J. Polymer Sci. *2*, 101 (1947).
8. Wall L. A.: J. Polymer Sci. *2*, 543 (1947).
9. Walling C., Mayo F. R.: J. Polymer Sci. *3*, 895 (1948).
10. Price C. C., Walsh J. G.: J. Polymer Sci. *6*, 239 (1951).
11. Mast W. C., Smith L. T., Fischer C. H.: Ind. Eng. Chem., Ind. Ed. *37*, 365 (1945).
12. Zimmermann W.: Mikrochemie ver. Mikrochim. Acta *37*, 15 (1945).
13. Rose E. L., Zilliotte H.: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. *17*, 211 (1945).
14. Kern W., Fernow H.: J. prakt. Chem. *160*, 181 (1942).
15. Houtz R. C.: Textile Research J. *20*, 786 (1950).
16. Arlman E. J., Melville H. W.: Proc. Roy. Soc. A *203*, 301 (1950).
17. Macháček Z.: Chem. listy *48*, 477 (1954).
18. Doak K. W.: J. Am. Chem. Soc. *70*, 1525 (1948).
19. Price C. C.: J. Polymer Sci. *3*, 772 (1948).
20. Wall F. T.: J. Am. Chem. Soc. *63*, 1862 (1941).
21. Mayo F. R., Walling C.: Chem. Revs. *46*, 192 (1950).
22. Mark H.: Angew. Chem. *63*, 341 (1951).
23. Hart R., Smets G.: J. Polymer Sci. *5*, 55 (1950).

Übersetzt von R. Wichs.

## Резюме

**Сополимеризация нитрила акриловой кислоты с бутилакрилатом. Определение относительных активностей мономеров и постоянных  $Q$  и  $e$  для бутилакрилата**

Я. МЮЛЛЕР

*Научно-исследовательский институт пластмасс, Брно*

Определены относительные активности пары мономеров — нитрил акриловой кислоты-бутилакрилат — при блочной сополимеризации, инициированной радикалами. Найденные значения  $r_1 = 1,003 \pm 0,012$  и  $r_2 = 1,005 \pm 0,005$  показывают, что приведенная пара мономеров является истинным азеотропным сополимером. Одновременно определены значения  $Q$  и  $e$  для бутилакрилата ( $Q = 0,4$ ;  $e = 1,0$ ).