

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

Das Copolymerisationsverhalten des Atropasäuremethylesters

Von H. LÜSSI

(Eingegangen am 5. Juli 1966)

ZUSAMMENFASSUNG:

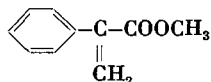
Die Copolymerisation des Atropasäuremethylesters mit Styrol, Acrylnitril, Methylacrylat und Methylmethacrylat (MMA) wurde bei 60°C untersucht. Dabei zeigte sich, daß im gebildeten Polymerenmolekül höchstens zwei Methylatropatgrundbausteine unmittelbar aufeinander folgen können, und die Resultate werden durch eine Gleichung, die diese Eigenheit berücksichtigt, besser beschrieben als durch die übliche Copolymerisationsgleichung. Bei der Copolymerisation mit dem sperrigen MMA können überhaupt keine Atropaeestersequenzen mehr gebildet werden ($r_2 = 0$). Aus den Parametern der Comonomeren (r_1) wird $Q_2 = 5,0$ und $e_2 = +0,8$ erhalten.

SUMMARY:

The copolymerization of methylatropate with styrene, acrylonitrile, methylacrylate, and methylmethacrylate (MMA) was studied at 60°C. It was found that in the formed polymer at most two atropic ester units are neighbouring. An equation considering this peculiarity gives a better description of the results than the normally applied one. During the copolymerization with the more bulky MMA no atropic sequences whatever are being formed, ($r_2 = 0$). The parameters (r_1) of the comonomers yield $Q_2 = 5.0$ and $e_2 = +0.8$.

1. Einleitung

Bekanntlich^{1–3)} läßt sich Atropasäuremethylester (ASM) radikalisch nicht zu höher molekularen Produkten polymerisieren.



Hingegen ist bei tiefen Temperaturen die anionische Polymerisation ohne weiteres durchführbar. Dieses Verhalten wird durch die bei ca. –10°C liegende Ceiling-Temperatur dieses Monomeren verursacht und ist letztlich eine Folge der starken gegenseitigen räumlichen Behinderung der Phenyl- und Carboxymethylgruppen im gebildeten Polymerenmolekül³⁾.

CHIKANISHI und TSURUTA⁴⁾ haben das Copolymerisationsverhalten des ASM mit Styrol und Methylmethacrylat (MMA) untersucht. In der vorliegenden Arbeit werden diese Messungen reproduziert und auf weitere

Comonomere ausgedehnt, worauf eine neue Interpretation der Resultate vorgeschlagen wird, die dem Polymerisationsverhalten des Methylatropats besser entspricht.

2. Experimentelles

Atropasäureäthylester wurde nach der durch AMES und DAVEY⁵⁾ modifizierten Methode von SCHINZ und HINDER⁶⁾ dargestellt. Der Ester wurde mit 8-proz. wäßriger Natronlauge verseift, die Atropasäure durch Umkristallisation aus Benzol-Cyclohexan 1:2 gereinigt und mit Methanol in Gegenwart katalytischer Mengen Schwefelsäure verestert. Atropasäuremethylester: Sdp.₅ 92–96°C; $n_D^{20} = 1,5358$ (Lit.²⁾; Sdp._{1,5} 60°C; $n_D^{20} = 1,5371$). Gaschromatographische Reinheit: > 99%.

Alle Polymerisationen wurden bei 60°C unter Argon mit 0,5% Azoisobutyrodinitril als Initiator in Ampullen durchgeführt. Im allgemeinen wurde bei einem Umsatz von ca. 5% abgebrochen, in einigen Fällen schon früher. Die Copolymeren wurden durch Umfällen gereinigt, getrocknet und ihr C- bzw. N-Gehalt mikroanalytisch bestimmt.

3. Resultate

Die erhaltenen Resultate sind in den Tabellen 1 bis 4 zusammengestellt und in den Abb. 1 und 2 graphisch dargestellt. In vorliegender Arbeit soll stets das Molverhältnis der eingesetzten Monomeren $[M_1]/[M_2]$ mit F, das Molverhältnis der im Polymeren eingebauten Grundbausteine m_1/m_2 mit f bezeichnet werden. Dem ASM wird stets der Index 2 zugeordnet.

Tab. 1. Resultate der Copolymerisationen von Styrol mit Atropasäuremethylester (Index 2)

$F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$	$f = \frac{m_1}{m_2}$	$v^*)$ %/h
0,263	0,56	1,0
0,451	0,55	1,2
0,688	0,57	1,8
1,045	0,69	1,8
1,588	0,77	1,8
2,146	0,78	2,0
4,014	1,06	2,3
6,520	1,23	2,5
8,067	1,30	2,5
10,738	1,43	3,0

Tab. 2. Resultate der Copolymerisationen von Acrylnitril mit Atropasäuremethylester (Index 2)

$F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$	$f = \frac{m_1}{m_2}$	v %/h
0,279	0,52	0,1
0,514	0,58	0,15
0,733	0,60	0,20
1,041	0,63	0,23
1,543	0,66	0,25
1,938	0,67	0,30
4,138	0,83	0,20
5,934	0,93	0,20
7,100	1,03	0,20
8,575	1,12	0,20

*) Aus den Polymerenausbeuten errechnete Polymerisationsgeschwindigkeiten

Tab. 3. Resultate der Copolymerisationen von Methylacrylat mit Atropasäuremethylester (Index 2)

$F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$	$f = \frac{m_1}{m_2}$	v %/h
0,271	0,549	sehr klein
0,980	0,701	0,15
1,474	0,817	0,15
2,004	0,845	0,20
3,827	0,953	0,20
6,827	1,175	0,25
9,003	1,445	?

Tab. 4. Resultate der Copolymerisationen von Methacrylsäuremethylester mit Atropasäuremethylester (Index 2)

$F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$	$f = \frac{m_1}{m_2}$	v %/h
0,259	1,006	0,5
0,519	1,003	1
0,663	1,120	1
0,923	1,090	1
1,522	1,317	1
1,946	1,411	1,3
4,120	1,898	1,1
7,081	2,436	1
9,184	2,849	1

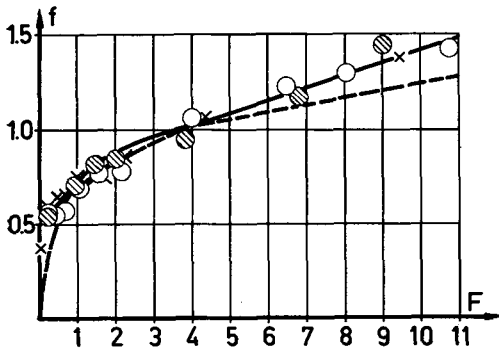


Abb. 1. Abhängigkeit der Zusammensetzung des Polymeren vom Molverhältnis der eingesetzten Monomeren bei Copolymerisationen mit Atropasäuremethylester (\circ M_1 = Styrol (eigene Messungen), \times M_1 = Styrol (Lit.⁴), $t = 65^\circ$), \bullet M_1 = Methylacrylat) (---- Kurve nach Gl. (1) mit $r_1 = 0,03$ und $r_2 = 0,4^4$; — Kurve nach Gl. (2) mit $r_1 = 0,055$ und $r_2' = 1,0$)

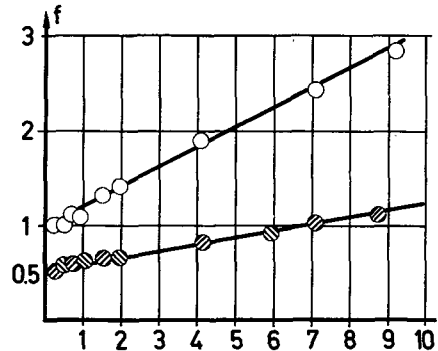


Abb. 2. Abhängigkeit der Zusammensetzung des Polymeren vom Molverhältnis der eingesetzten Monomeren bei Copolymerisationen mit Atropasäuremethylester (\circ M_1 = MMA, \bullet M_1 = Acrylnitril)

4. Auswertung

Wie aus Abb. 1 hervorgeht, ist die Übereinstimmung der erhaltenen Resultate mit denjenigen von CHIKANISHI und TSURUTA⁴) ($t = 65^\circ\text{C}$) für die Copolymerisation von ASM mit Styrol gut. Beim Versuch, die Copolymerisationsparameter r der üblicherweise verwendeten Gl. (1)

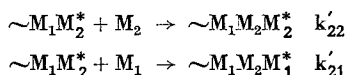
$$f = F(r_1 F + 1)/(r_2 + F) \quad (1)$$

nach der Methode von FINEMAN und ROSS⁷⁾ zu bestimmen, stellte sich heraus, daß die Resultate für F kleiner als eins durch die Gleichung nicht mehr richtig wiedergegeben werden können. Aus sämtlichen Versuchen geht hervor, daß f nie kleiner als 0,5 wird, d. h. daß nicht mehr als zwei ASM-Grundbausteine im Polymeren unmittelbar aufeinander folgen können.

Unter der Annahme, daß die Wachstumsreaktion, die zur Bildung einer ASM-Dreiersequenz führen müßte, nicht mehr möglich ist, läßt sich in üblicher Weise Gl. (2) ableiten.

$$f = (r_1 F + 1)(r'_2 + F)/(2r'_2 + F) \quad (2)$$

r_2 ist dabei das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k'_{22}/k_{21} der beiden folgenden Wachstumsreaktionen:



Aus Abb. 1 geht hervor, daß die Resultate durch die neue Beziehung bei Einsetzen von $r_1 = 0,055$ und $r'_2 = 1,0$ viel genauer beschrieben werden als durch Gl. (1) mit den von CHIKANISHI und TSURUTA vorgeschlagenen Parametern. Die bei der Copolymerisation von ASM mit Methylacrylat erhaltenen Ergebnisse sind ungenauer. Sie können innerhalb ihrer Fehlergrenzen (zufälligerweise) mit dem gleichen Parametersatz beschrieben werden (Abb. 1).

Die bei der Copolymerisation mit Acrylnitril erhaltenen Werte lassen sich durch eine Gerade, die die Ordinate bei $f = 0,5$ schneidet, beschreiben (Abb. 2). Wie sich leicht nachprüfen läßt, tritt ein solcher Spezialfall ein, wenn $r'_2 = 1/2r_1$ ist. Dann gilt

$$f = r_1 F + 1/2 \quad (3)$$

Der gleiche Funktionstyp tritt auch auf, wenn r'_2 so groß ist, daß F daneben in allen Fällen vernachlässigbar wird. Da hier sehr wahrscheinlich der erste Fall vorliegt, dürfte $r_1 = 0,075$ und $r'_2 = 6,7$ betragen.

Bei der Copolymerisation mit MMA ist offensichtlich, wie schon CHIKANISHI und TSURUTA gefunden haben, r'_2 gleich Null, so daß die Gln. (1) und (2) in die Beziehung (4) übergehen

$$f = r_1 F + 1 \quad (4)$$

In vorliegender Arbeit wurde $r_1 = 0,21$ gefunden (Lit.⁴⁾: $r_1 = 0,3 \pm 0,1$ bei 65°C).

5. Diskussion

Die gefundenen Parameter sind in Tab. 5 nochmals zusammengestellt. Mit Hilfe der erhaltenen Werte für die verschiedenen Comonomeren r_1 wurde der Q- und e-Wert des ASM graphisch nach der umgeformten ALFREY-PRICE-Gleichung (5) abgeschätzt (vgl. vorhergehende Mitteilung).

$$\ln(r_1/Q_1) + e_1^2 = -\ln Q_2 + e_1 e_2 \quad (5)$$

Abb. 3 liefert $Q = 5,0$ und $e = +0,8$ (Lit. ⁴⁾: $Q = 6,1$; $e = +1,3$).

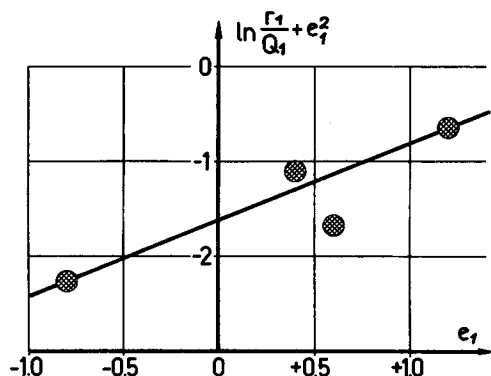


Abb. 3. Diagramm zur Bestimmung des Q- und e-Werts

Tab. 5. Parameter der Copolymerisationen von Atropasäuremethylester

Monomeres	Q_1	$e_1^{8)}$	Diese Arbeit Gl. (2) *)		Lit. ⁴⁾ Gl. (1)		Ber. mit $Q_2 = 5$ $e_2 = +0,8$	
			r_1	r_2	r_1	r_2	r_1	r_2
Styrol	1,0	-0,8	0,055	1,0	$0,03 \pm 0,02$	$0,4 \pm 0,2$	0,055	1,4
Acrylnitril	0,6	+1,2	0,075	6,7	—	—	0,074	11,5
Methylacrylat	0,42	+0,6	ca. 0,055	ca. 1,0	—	—	0,095	10,1
MMA	0,74	+0,4	0,21	0	$0,3 \pm 0,1$	$0 \pm 0,03$	0,174	4,9

*) Abschätzung der Fehlergrenze schwierig.

Diese Werte liegen in der für ASM zu erwartenden⁹⁾ Größenordnung, ein Zeichen dafür, daß die Reaktivität dieses Monomeren gegenüber den Comonomerradikalen durch sterische Hinderung nicht merklich beeinträchtigt wird. Durch Einsetzen der Q- und e-Werte in die ALFREY-PRICE-Gleichung können die aus den Parametern r_1 zu erwartenden Parameter r_2 abgeschätzt werden (Tab. 5, letzte Spalte). Für die Copolymerisationen

mit Styrol und Acrylnitril sind die so errechneten Werte um 50 bis 100 % höher als die experimentell gefundenen r'_2 -Werte. Die sterische Hinderung der Bildung von ASM-Zweiersequenzen dürfte folglich in diesen beiden Systemen nur mäßig sein. Bei der Copolymerisation mit MMA wird hingegen die ASM-Sequenzbildung durch sterische Effekte vollständig unterbunden. Dies dürfte darauf beruhen, daß die Substituenten des ersten anpolymerisierten ASM-Grundbausteins am Ende einer Poly-MMA-Kette weniger Ausweichmöglichkeiten besitzen als am Ende einer Polystyrol- oder Polyacrylnitrilkette. Eine ähnliche Ursache liegt der Unfähigkeit des ASM, längere Sequenzen zu bilden, zugrunde.

Die Resultate dieser Arbeit zusammen mit denjenigen der vorherstehenden lassen vermuten, daß eine enge Beziehung zwischen dem Copolymerisationsverhalten einer Vinylidenverbindung und ihrer Ceiling-Temperatur besteht, da in beiden Fällen die im Polymeren vorliegenden sterischen Verhältnisse bestimmend sind. Demnach wäre das beim ASM beobachtete Verhalten charakteristisch für alle Monomeren, die sich *ca.* 50–100 °C über ihrer Ceiling-Temperatur befinden, während ein Copolymerisationsverhalten, wie es beim α -Methoxystyrol¹⁰⁾ gefunden wurde, auf eine sehr tiefe Ceiling-Temperatur hinweisen würde. Der Nachweis der Allgemeingültigkeit dieser Regel und ihre ausführlichere Begründung werden Gegenstand einer späteren Mitteilung sein.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. R. SIGNER, Bern, für zahlreiche anregende Diskussionen und für die kritische Durchsicht des Manuskripts meinen Dank aussprechen.

- ¹⁾ K. CHIKANISHI und T. TSURUTA, Makromolekulare Chem. **73** (1964) 231.
- ²⁾ K. CHIKANISHI und T. TSURUTA, Makromolekulare Chem. **81** (1965) 198.
- ³⁾ H. HOPFF, H. LÜSSI und L. BORLA, Makromolekulare Chem. **81** (1965) 268; L. BORLA, Dissertation, ETH Zürich, 1965, Prom. Nr. 3668.
- ⁴⁾ K. CHIKANISHI und T. TSURUTA, Makromolekulare Chem. **81** (1965) 211.
- ⁵⁾ G. R. AMES und W. DAVEY, J. chem. Soc. [London] **1953**, 1798.
- ⁶⁾ H. SCHINZ und M. HINDER, Helv. chim. Acta **30** (1947) 1349.
- ⁷⁾ M. FINEMAN und S. D. ROSS, J. Polymer Sci. **5** (1950) 259.
- ⁸⁾ L. J. YOUNG, J. Polymer Sci. **54** (1961) 411.
- ⁹⁾ T. ALFREY, Jr. und L. J. YOUNG, High Polymers Vol. XVIII Copolymerization, Interscience Publ., New York 1964, S. 73.
- ¹⁰⁾ H. LÜSSI, Makromolekulare Chem. **103** (1967) 68.