

Bild 5. Zusammenhang zwischen Anfangsgeschwindigkeit v_{BrTA} , Solubilisationsvermögen und Alkylkettenlänge der K-Alkylcarboxylate C_{12} bis C_{18} . $[E]_0 = 4,88 \cdot 10^{-2}$ mol/l; $[I] = 1,15 \cdot 10^{-2}$ mol/l; $T = 333$ K. 1 — AIBN; 2 — $K_2S_2O_8$ [3]

Die diskutierte Änderung der Anfangsgeschwindigkeit mit der Alkylkettenlänge der K-Alkylcarboxylate, wobei sich in der Periode 0. Ordnung unabhängig von der Alkylkettenlänge gleiche Teilchenzahlen und damit gleiche Bruttopolymerisationsgeschwindigkeiten ergeben, kann bei Gültigkeit des theoretischen Ansatzes der Emulsionspolymerisation nur durch eine die Teilchenzahl nicht beeinflussende Größe erfolgen. Eine mögliche Erklärung ergibt sich aus dem unterschiedlichen Solubilisationsvermögen der Emulgatoren gegenüber wasserunlöslichen Kohlenwasserstoffen, das mit der Alkylkettenlänge der K-Alkyl-

carboxylate zunimmt [3]. Wird die Anfangsgeschwindigkeit gegen das Solubilisationsvermögen aufgetragen (Bild 5), erkennt man parallel zur Erhöhung des Solubilisationsvermögens mit Zunahme der Alkylkettenlänge der K-Alkylcarboxylate einen Anstieg der Anfangsgeschwindigkeit v_{BrTA} . Der relativ große Unterschied im Anstieg der Geraden bei AIBN- (0,31; Kurve 1) und $K_2S_2O_8$ - (0,59; Kurve 2) -Initiierung verdeutlicht nochmals den starken Einfluß der verschiedenen Mechanismen der Teilchenbildung auf die Höhe der Anfangsgeschwindigkeit, da die Konzentration an solubilisierten Monomeren in der micellaren Phase unabhängig von der Initiatorart gleich sein sollte.

Literatur

- [1] JUREVA, A. K., und EMELJANOVA, D. P.: Kaučuk i Rezina **11** (1974) 14.
- [2] AMBERG, L. O.: Ind. Eng. Chem. **40** (1948) 487.
- [3] CARR, C. W., KOLTHOFF, I. M., MEEHAN, E. J., und WILLIAMS, D. E.: J. Polymer Sci. **5** (1950) 73.
- [4] HÜHN, G., und SINGER, H.: Acta Polymerica **30** (1979) 194.
- [5] IVANOVA, N. JA., und JURŠENKO, A. I.: Kolloidn. Ž. **22** (1960) 37.
- [6] BOIESAN, V., MIRON, M., und COSAVEANU, A.: Materials Plastics **18** (1981) 88.
- [7] FIKENTSCHER, H., und HERRLE, K.: Angew. Chemie **59** (1947) 174.
- [8] MEEHAN, E. J.: J. Amer. Chem. Soc. **71** (1949) 628.
- [9] GERRENS, H.: Angew. Chemie **71** (1959) 609.
- [10] HOPFF, H., und FAKLA, J.: Makromol. Chemie **88** (1965) 54.
- [11] SMITH, V., und EWART, R. H.: J. Chem. Phys. **16** (1948) 592.

Eingegangen am 3. Oktober 1986

Organotin polymers

XI. Radical copolymerization reactions of di-(tri-n-butyltin) itaconate with 2-chloroethyl acrylate, n-butyl acrylate and allyl methacrylate

A. F. SHAABAN*, M. M. H. ARIEF*, A. A. MAHMOUD* and N. N. MESSIHA**

*) Benha University, Faculty of Science, Chemistry Department, Benha/Egypt

**) National Research Centre, Laboratory of Polymers and Pigments, Dokki, Cairo/Egypt

Di-(tri-n-butyltin) itaconate was copolymerized with 2-chloroethyl acrylate, n-butyl acrylate and allyl methacrylate in solution at 70°C using AIBN as initiator. The monomer reactivity ratios for the copolymerization reactions have been determined. The Q and e values for di-(tri-n-butyltin) itaconate as well as the sequence distribution of triad fractions for the azeotropic copolymers were calculated from the monomer reactivity ratios.

Organozinn-Polymere. XI. Die radikalische Copolymerisation von Di(tri-n-butylzinn)itaconat mit 2-Chlorethylacrylat, n-Butylacrylat und Allylmethacrylat

Di-(tri-n-butylzinn)itaconat wurde in Lösung bei 70°C mittels AIBN copolymerisiert mit 2-Chlorethylacrylat, n-Butylacrylat und Allylmethacrylat. Die Reaktivitätsverhältnisse der Monomere wurden bestimmt. Die Q - und e -Werte von Di-(tri-n-butylzinn)itaconat sowie die Sequenzverteilung der Triaden für die azeotropen Copolymere wurden aus den Reaktivitätsverhältnissen berechnet.

Оловоорганические полимеры. XI. Радикальная сополимеризация ди-(три-н-бутилового)-итаконата с 2-хлорэтилакрилатом, н-бутилакрилатом и аллилакрилатом

Ди-(три-н-бутилового)-итаконат сополимеризировали в растворе при 70°C с 2-хлорэтилакрилатом, н-бутилакрилатом и аллилакрилатом. В качестве инициатора использовали ДАК. Определяли относительную реактивность сомономеров. На основе соотношения реактивности вычислили параметры Q и e для ди-(три-н-бутилового)-итаконата, а также распределение триадных последовательностей для азеотропных сополимеров.

1. Introduction

The growing interest in using organotin copolymers containing pendent hydrolyzable toxic groups [1, 2] as fungicides, pesticides, wood preservatives and antifouling coatings stimulated basic research aiming at understanding and controlling

the parameters which affect the content and distribution of the effective component in the macromolecules. Our previous studies have been devoted to binary and ternary copolymerizations of tri-n-butyltin acrylate and methacrylate with various film-forming comonomers [3–7]. Also, the copolymerizations of tri-n-butyltin maleate, and triphenyltin methacrylate with

vinyl monomers were investigated [8–10]. The present paper deals with the study of the radical initiated copolymerizations of di-(tri-*n*-butyltin) itaconate with 2-chloroethyl acrylate, *n*-butyl acrylate and allyl methacrylate, respectively.

2. Experimental

Tri-*n*-butyltin oxide was provided by M & T Chemical Inc. Rahway, New Jersey. Di-(tri-*n*-butyltin) itaconate (TBTI) was prepared by reaction of itaconic acid with tri-*n*-butyltin oxide by the method described earlier [11]. 2-Chloroethyl acrylate (CEA) was obtained through the conventional transesterification of methyl acrylate with ethylene chlorohydrine according to the method of IWATSUKI et al. [12]. *n*-Butyl acrylate (BA) and allyl methacrylate (AMA) monomers (E. Merck, Darmstadt) were purified by distillation under reduced pressure and the middle fractions were retained for use.

Binary copolymers from TBTI with CEA, BA and AMA were obtained by solution polymerization in toluene (1.5 mol/l) at 70°C, in the presence of 1 mole-% azobisisobutyronitrile (AIBN) based on total monomer, according to the method previously described [4]. The copolymers were purified by reprecipitation from methanol, washed, dried and weighed. Overall conversions were limited to less than 10% in every case. Copolymer compositions were calculated by determining their tin contents through oxidation of the sample to tin oxide according to the method of GILMAN and ROSENBERG [13].

3. Results and discussion

In the present investigation the copolymerization parameters for the copolymerization reactions of TBTI with CEA, BA and AMA were determined. Typical experimental data for the copolymerization of TBTI with CEA are listed in Table 1 as example. Other analytical data of subsequent experiments with BA and AMA monomers are not tabulated. The monomer reactivity ratios (r_1 and r_2) for each system were deduced from the analytical data by both the FINEMAN-ROSS [14] and KELEN-TÜDÖS [15] methods, and the standard deviations of the results were calculated by regression analysis as illustrated in Table 2. The monomer reactivity ratios determined by FINEMAN-ROSS method are in good agreement with those obtained from KELEN-TÜDÖS method. Figures 1 to 3 show KELEN-TÜDÖS plots for copolymerization reactions of TBTI with CEA, BA and AMA, respectively.

The copolymer composition curves for the studied systems were calculated on the basis of the determined reactivity ratios and are shown in Figures 4 to 6 along with the experimental results. From Table 2 it is clear that the reactivity ratios (r_1 and r_2) for the copolymerization reactions of TBTI with CEA and BA are both less than unity, and the copolymerization reactions of these systems should have

azeotropic composition. Figures 4 and 5 show that the copolymer composition curves cross the line representing $f_1 = F_1$ at the molar fractions 0.34 and 0.08 for TBTI/CEA and TBTI/BA systems, respectively. These intersection points represent the azeotropic compositions which yield a homogeneous copolymer at various degrees of conversion.

On the other hand, the monomer reactivity ratio value of the TBTI monomer (r_1) for the copolymerization of TBTI with AMA is approximately equal to zero, which indicates that the TBTI is incapable of undergoing homopolymerization. From this it is evident that the TBTI-

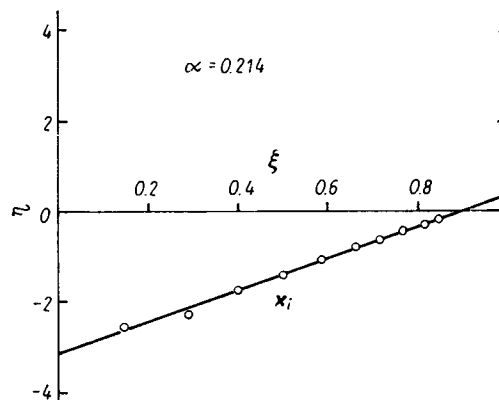


Fig. 1. KELEN-TÜDÖS plot for copolymerization of TBTI with CEA.

$$\xi = \frac{a^2}{\alpha b + a^2}; \quad \eta = \frac{a(b-1)}{\alpha b + a^2}; \quad \alpha = \frac{a_{\min} \cdot a_{\max}}{(b_{\min} \cdot b_{\max})^{1/2}}$$

a and b are the molar ratios (M_1/M_2) of the comonomers in the feed and copolymer, respectively.

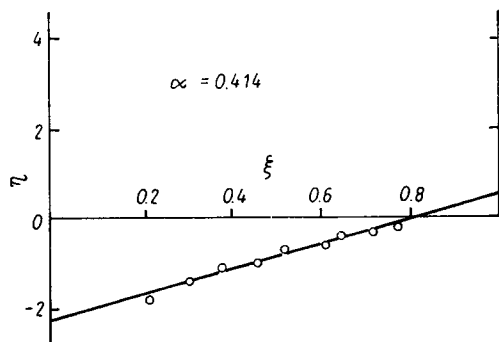


Fig. 2. KELEN-TÜDÖS plot for copolymerization of TBTI with BA

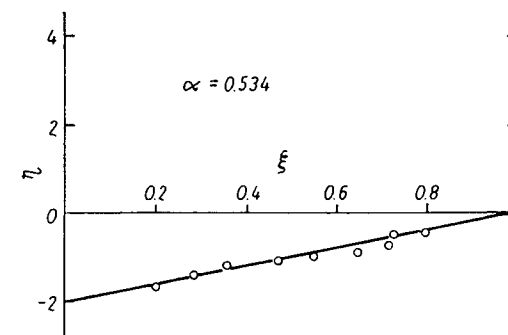


Fig. 3. KELEN-TÜDÖS for copolymerization of TBTI with AMA

Table 1. Analytical data for copolymerization of TBTI with CEA

Feed composition (M_1/M_2)	Conversion %	Sn %	Copolymer composition (M_1/M_2)
1.0160	7.81	27.3981	0.8365
0.8496	9.15	26.6649	0.7283
0.6666	5.30	25.8031	0.6271
0.5535	7.97	24.9388	0.5457
0.4491	6.56	24.0548	0.4777
0.3424	7.74	22.5166	0.3852
0.2500	6.77	20.2148	0.2865
0.1777	9.65	18.0935	0.2214
0.1100	8.86	14.0819	0.1369
0.0536	8.91	9.7029	0.0771

Table 2. Monomer reactivity ratios for copolymerizations of TBTI with CEA, BA and AMA

M_1/M_2	FINEMAN-ROSS		KELEN-TÜDÖS	
	r_1	r_2	r_1	r_2
TBTI/CEA	0.391 ± 0.021	0.683 ± 0.012	0.391 ± 0.011	0.684 ± 0.013
TBTI/BA	0.422 ± 0.065	0.910 ± 0.047	0.521 ± 0.022	0.957 ± 0.027
TBTI/AMA	0.038 ± 0.087	1.075 ± 0.092	0.068 ± 0.006	1.052 ± 0.049

AMA copolymer chain consists of longer sequences of AMA units interrupted by TBTI units. However, Figure 6 indicates that the copolymerization reaction of TBTI with AMA gave no azeotropic copolymer.

The triad fractions of M_1 and M_2 for the azeotropic composition of TBTI/CEA and TBTI/BA systems were calculated according to IZU and O'DRISCOLL [16]. Table 3 shows that the two azeotropic copolymers have random distribution of monomer units in the copolymer chain with greater tendency towards alternation in the case of the TBTI/CEA system.

Table 3. The triad fractions of M_1 and M_2 in azeotropic copolymers of TBTI/CEA and TBTI/BA

M_1/M_2	$f_{111} + f_{222}$	$f_{112} + f_{221}$	$f_{121} + f_{212}$
TBTI/CEA	0.2283	0.4166	0.3548
TBTI/BA	0.7102	0.1853	0.1045

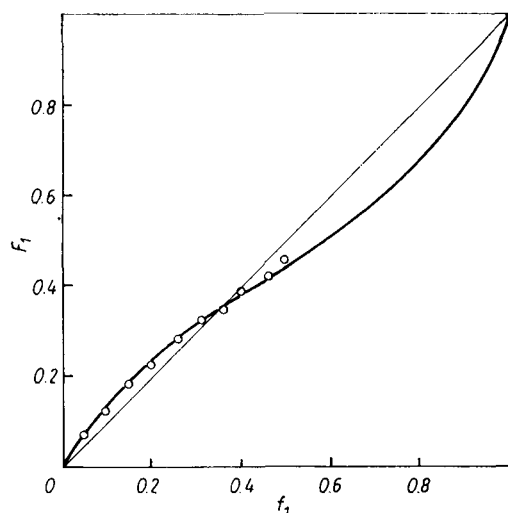


Fig. 4. Composition curve for copolymerization of TBTI with CEA. Line represents calculated values, (○) represent experimental values. f_1 — molar fraction of M_1 in feed; F_1 — molar fraction of M_1 in copolymer

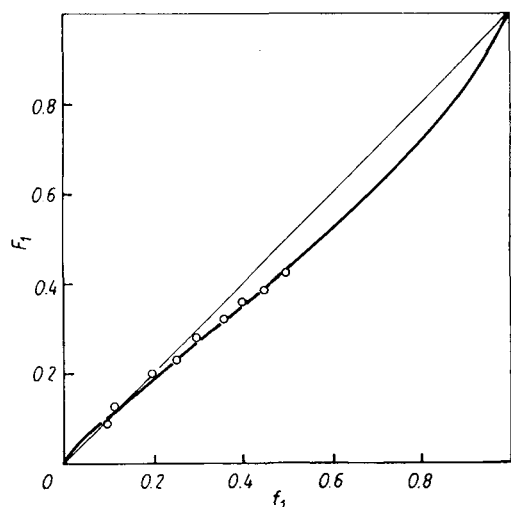


Fig. 5. Composition curve for copolymerization of TBTI with BA

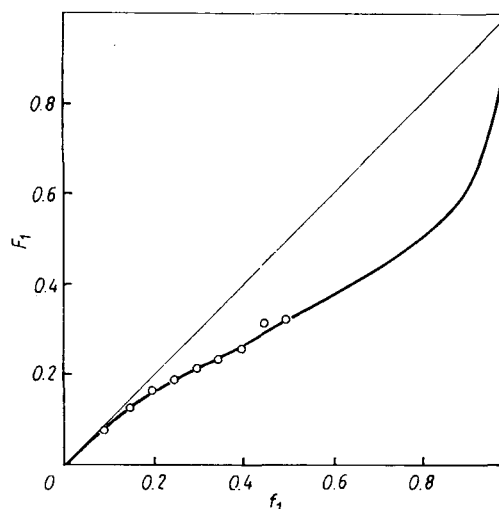


Fig. 6. Composition curve for copolymerization of TBTI with AMA

The prepared copolymers were colourless, soluble in most organic solvents, and were suitable for film formation.

The Q and e values were calculated from the monomer reactivity ratios by using the ALFREY-PRICE equations [17]:

$$e_1 = e_2 \pm (-\ln r_1 r_2)^{1/2} \quad (1)$$

$$Q_1 = (Q_2/r_2) \exp [-e_2(e_2 - e_1)] \quad (2)$$

The Q and e values which represent the extent of resonance stabilization and polarity of the double bond, respectively, in a monomer and its radical were extensively tabulated by YOUNG [18] for various monomers from earlier copolymerization data. Thus, the average Q and e values for TBTI are obtained by using the monomer reactivity ratios of the present work and the Q and e values [18] for the vinyl monomers. The Q and e values for TBTI have been found to be $Q = 0.665$ and $e = 0.957$, which are comparable with the Q and e values reported in the literature [19] for the esters of itaconic acid.

References

- [1] CASTELLI, V. J., and YEAGER, W. L.: ACS Symp. Ser. No. 33. Controlled Release Polymer Formulations, pp. 239–247. Washington, DC: American Chemical Society 1976.

- [2] GHANEM, N. A., MESSIHA, N. N., IKLADIOUS, N. E., ABD EL-MALEK, M. M., and SHAABAN, A. F.: J. Coatings Technol. **53** (1981) 57–60.
- [3] GHANEM, N. A., MESSIHA, N. N., IKLADIOUS, N. E., and SHAABAN, A. F.: Eur. Polymer J. **15** (1979) 823–826.
- [4] GHANEM, N. A., MESSIHA, N. N., IKLADIOUS, N. E., and SHAABAN, A. F.: Eur. Polymer J. **16** (1980) 339–342.
- [5] MESSIHA, N. N., GHANEM, N. A., IKLADIOUS, N. E., and SHAABAN, A. F.: Eur. Polymer J. **16** (1980) 1047–1050.
- [6] GHANEM, N. A., MESSIHA, N. N., IKLADIOUS, N. E., and SHAABAN, A. F.: J. Appl. Polymer Sci. **26** (1981) 97–106.
- [7] MESSIHA, N. N.: Polymer **22** (1981) 807–811.
- [8] IKLADIOUS, N. E., and SHAABAN, A. F.: Polymer **24** (1983) 1635–1638.
- [9] IKLADIOUS, N. E., MESSIHA, N. N., and SHAABAN, A. F.: J. Appl. Polymer Sci. **29** (1984) 509–514.
- [10] IKLADIOUS, N. E., MESSIHA, N. N., and SHAABAN, A. F.: Eur. Polymer J. **20** (1984) 625–628.
- [11] SHAABAN, A. F., HILMY, N. M., WAKID, A. M., ELMONAIRY, O. M., and MAHMOUD, A. A.: 12th International Symposium of Controlled Release of Bioactive Materials, Geneva, 8–12 July, Switzerland (1985), pp. 257–258.
- [12] IWATSUKI, S., SHIN, M., and YAMASHITA, Y.: Makromol. Chemie **102** (1967) 232–244.
- [13] GILMAN, H., and ROSENBERG, D.: J. Am. Chem. Soc. **75** (1953) 3592–3593.
- [14] FINEMAN, M., and ROSS, S. D.: J. Polymer Sci. **5** (1950) 259–262.
- [15] KELEN, T., and TÖDÖS, F.: J. Macromol. Sci.-Chem. **A9** (1975) 1–27.
- [16] IZU, I., and O'DRISCOLL, K. F.: J. Appl. Polymer Sci. **14** (1970) 1515–1517.
- [17] ALFREY, T., JR., and PRICE, C. J.: J. Polymer Sci. **2** (1947) 101–106.
- [18] YOUNG, L. J.: Polymer Handbook (Eds. J. BRANDRUP and E. H. IMMERGUT), 2nd Edn., pp. II.105–II.404. New York: Wiley-Interscience 1975.
- [19] NAGAI, S., UNO, T., and YOSHIDA, K.: Chem. High Polymer (Tokyo) **15** (1958) 550–554.

Received September 3, 1986

Polysiloxane

3. Aminolytische Spaltung von Polysiloxan-Modellverbindungen¹⁾

K.-H. SCHIMMEL

Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, Sektion Chemie, DDR-4200 Merseburg

Die Umsetzungen von Diethylamin mit Modellverbindungen für die Polymerkette und den tetrafunktionellen Netzknoten eines Polysiloxannetzwerkes wurden gaschromatographisch verfolgt. Eine Spaltung der Si—O-Bindung erfolgt nur an der tetrafunktionellen Siloxygruppe.

Полисилоксаны. Часть III. Аминолитическое расщепление модельных соединений полисилоксанов

Методом газовой хроматографии исследовались превращения диэтиламина с модельными соединениями для полимерной цепи и тетрафункционального узла полисилоксановой сетки. Разрыв Si—O-связи имеет место только в случае тетрафункциональной силоксигруппы.

Polysiloxanes. 3. Aminolytical decomposition of polysiloxane model compounds

The reactions of diethylamine with model compounds of polymer chains and a tetrafunctional junction of a polysiloxane network were followed up by gas chromatography. A decomposition of the Si—O-bond takes place only in the case of the tetrafunctional siloxy group.

1. Einführung

Polymere Netzwerke werden in der Regel auf physikalischem Wege charakterisiert. Chemische Analysenverfahren beruhen auf der Spaltung von Hauptvalenzbindungen und können nur bei wenigen Netzwerkpolymeren angewendet werden, da die C—C-Bindungen kaum definiert und unter genügend schonenden Bedingungen spaltbar sind. Strukturuntersuchungen an Netzwerken durch chemisches Öffnen von Bindungen beschränken sich auf Sonderfälle, in denen reaktionsfähige Kettensegmente vorliegen, z. B. Schwefelbrücken, Estergruppen, Doppelbindungen.

Die alkalische Esterhydrolyse wurde z. B. eingesetzt zur Spaltung von gehärteten Epoxidharzen. Modelluntersuchungen an entsprechenden Polyadditionsprodukten [1] bestätigen die Einsetzbarkeit dieser Methode.

Wenn weniger die Netzstruktur als die Art der kettenbildenden Bausteine interessiert, lassen sich häufig thermische Spaltungen in Form der Pyrolysegaschromatographie in Kopplung mit der Massenspektrometrie oder auch die thermogravimetrische Analyse heranziehen.

Einen von den C—C-Polymeren abweichenden Kettenaufbau zeigen die Polysiloxane. Bei diesen treten ebenfalls zwischen den Kettenbausteinen und den Vernetzungspunkten Reaktivitätsunterschiede auf, die Grundlage einer definierten Spaltung

sein könnten [1]. Im folgenden sollen die Ergebnisse der Untersuchungen an Modellverbindungen von Polysiloxannetzketten und -knoten dargestellt werden.

2. Modellverbindungen

Polymerketten und Netzknoten in vernetzten Poly(dimethylsiloxanen), wie sie bei der Cohydrolyse von Di- und Tri- bzw. Di- und Tetrachlorsilanen entstehen, unterscheiden sich in der Funktionalität der Siloxygruppen. Innerhalb der Polymerketten liegen D-Einheiten $[(CH_3)_2SiO_{2/2}]$ vor, während die Netzknoten aus T- $[(CH_3)_3SiO_{3/2}]$ oder Q-Einheiten $[SiO_{4/2}]$ gebildet werden. Damit die Modellverbindungen möglichst gut analytisch untersucht werden können, wurde auf niedermolekulare Verbindungen orientiert.

Als Modelle für die Netzknoten wurden eingesetzt:

Hexamethyldisiloxan (MM) $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$
Octamethyltrisiloxan (MDM) $(CH_3)_3SiO(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_3$

Der Modellnetzknoten wurde durch das Tetratrimethylsiloxysilan $((CH_3)_3SiO)_4Si$ repräsentiert (M_4Q). Die Tabelle 1 enthält einige Eigenschaftskennwerte dieser Verbindungen.