

# Radikalische Copolymerisation von p-Chlorstyrol und n-Butylmethacrylat

D. Braun und E. Manger

Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt, BRD

**Zusammenfassung:** Die Copolymerisation von p-Chlorstyrol (1) mit n-Butylmethacrylat (2) wurde in Masse bei 60 °C mit AIBN als Initiator bis zu Umsätzen unter 4 Gew.-% untersucht. Die Zusammensetzung der Copolymeren wurde mit Hilfe der UV- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Die Copolymerisationsparameter wurden nach den Methoden von Fineman-Ross und Kelen-Tüdös zu  $r_1 = 1,036$  und  $r_2 = 0,517$  berechnet. Die mittlere Anzahl der Monomersequenzen pro 100 Monomereinheiten ("Run Number") wurde als Funktion des Molenbruchs von p-Chlorstyrol in den Monomerenmischungen berechnet.

**Abstract:** The radical copolymerization of p-chlorostyrene (1) with n-butylmethacrylate (2) was studied at low conversions in bulk at 60 °C using AIBN as initiator. The copolymer compositions were determined by UV- and <sup>1</sup>H-NMR-spectroscopy. The reactivity ratios were evaluated by the application of the Fineman-Ross and Kelen-Tüdös methods:  $r_1 = 1.036$  and  $r_2 = 0.517$ . The average number of monomer sequences per 100 monomer units ("run number") was calculated as a function of the monomer feed.

**Schlüsselwörter:** Radikalische Massecopolymerisation, Copolymerisationsparameter, Fineman-Ross, Kelen-Tüdös, Run Number.

## 1. Einleitung

Polymermischungen haben große Bedeutung erlangt; da aber die meisten Polymeren aus thermodynamischen Gründen nicht miteinander verträglich sind und somit keine homogenen Mischungen bilden, werden häufig Phasenvermittler eingesetzt, die die miteinander zu mischenden Polymeren mindestens partiell verträglich machen. Hierfür eignen sich z. B. Copolymere aus den beiden Monomeren der miteinander zu mischenden Homopolymeren. Um statistische Copolymere aus diesen Monomeren mit definierter Zusammensetzung herstellen und als Phasenvermittler untersuchen zu können, ist die Kenntnis der Copolymerisationsparameter nötig.

Wir interessieren uns derzeit u. a. für Mischungen aus zwei amorphen Polymeren und haben hierfür als Modellsystem Poly-p-chlorstyrol und Poly-n-butylmethacrylat ausgewählt. Aus diesem Grund wurden die Parameter der radikalischen Copolymerisation von p-Chlorstyrol (pClSt) und n-Butylmethacrylat (nBMA) in Masse mit Azobisisobutyronitril (AIBN)

als Initiator bei 60 °C nach den Methoden von Fineman-Ross (FR) und Kelen-Tüdös (KT) bestimmt.

## 2. Experimentelles

### 2.1 Chemikalien

2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) (Merck, Darmstadt) wurde zweimal aus Ethanol umkristallisiert; Schmp. 104 °C.

p-Chlorstyrol wurde durch Dehydratisieren von p-Chlorphenylmethylcarbinol nach Leebrick und Ramsden [1] hergestellt. Die Reinigung erfolgte durch mehrmalige fraktionierte Destillation im Vakuum.

n-Butylmethacrylat (Röhm, Darmstadt) wurde zur Entfernung des Stabilisators mit 10-proz. Natronlauge gewaschen. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde im Vakuum fraktioniert destilliert.

Chloroform für die UV-Spektroskopie wurde mit Hilfe von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entstabilisiert und gereinigt [2].

### 2.2 Herstellung der Copolymeren

Die Copolymerisation von pClSt und nBMA wurde in Masse mit AIBN (0,04 mol/l) als Initiator mit

Tabelle 1. Molenbrüche von pClSt in den Monomerenmischungen  $\left(\frac{M_1}{M_1 + M_2}\right)$  und in den Copolymeren  $\left(\frac{m_1}{m_1 + m_2}\right)$  sowie die Umsätze *U* bei der Polymerisation.

Copolymer- probe	$\left(\frac{M_1}{M_1 + M_2}\right)$	$\left(\frac{m_1}{m_1 + m_2}\right)$		<i>U</i> (Gew.-%)
		UV	<sup>1</sup> H-NMR	
1	0,942	0,942	0,944	3,41
2	0,835	0,859	0,835	2,64
3	0,735	0,764	0,777	2,20
4	0,612	0,652	0,658	2,05
5	0,530	0,584	0,624	1,75
6	0,414	0,489	0,516	1,56
7	0,279	0,332	0,368	2,00
8	0,108	0,185	0,188	2,29

acht verschiedenen Monomerenmischungen (Molenbruch pClSt: 0,11 bis 0,94) bei  $60 \pm 0,5^\circ\text{C}$  unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Reaktionszeit wurde so bemessen, daß die Umsätze kleiner als 4 Gew.-% waren, um der Copolymerisationsgleichung [3, 4] zu genügen. Die Copolymeren wurden durch Ausfällen der Reaktionsmischungen in Methanol isoliert. Sie wurden durch wiederholtes Umfällen aus Toluol/Methanol gereinigt und im Vakuum bei  $50^\circ\text{C}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

### 2.3 Charakterisierung der Copolymeren

Die Zusammensetzung der Copolymeren wurde mit Hilfe der UV- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Die Chloranalysen wurden wegen zu großer Streuung nicht berücksichtigt.

Die UV-Spektren der in Chloroform gelösten Copolymeren (1 g/l) wurden mit einem Perkin-Elmer UV-VIS-Spektrometer (Modell 554) in Quarz-Messküvetten mit einem optischen Weg von 1 cm aufgenommen. Mit Hilfe einer Eichgeraden konnte der *p*-Chlorstyrolgehalt im Copolymeren durch seine Absorption bei  $\lambda_{\text{max}} = 271,6 \text{ nm}$  bestimmt werden.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit einem Varian-Spektrometer (Modell XL-100) bei Raumtemperatur mit einer Frequenz von 100 MHz aufgenommen. Es wurden jeweils 25–30 mg des Copolymeren in 0,5 ml deuteriertem Chloroform gelöst, dem Tetramethylsilan als interner Standard zugesetzt war. Zur Bestimmung der Copolymerzusammensetzung wurden die Peakflächen der C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- und OCH<sub>2</sub>-Resonanzen ausgemessen.

### 3. Ergebnisse der Untersuchungen

Die mit der UV- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie erhaltenen Copolymerenzusammensetzungen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein (Tabelle 1). Mit ihnen wurden die Copolymerisationsparameter nach Fineman-Ross (FR) [5] und Kelen-Tüdös (KT) [6, 7] bestimmt. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen die Diagramme der FR- und KT-Linearisierungen mit den Daten aus Tabelle 2. Die durch die experimentellen Punkte gelegte Anpassungsgerade wurde nach der linearen Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Die Steigung und der Achsenschnitt liefern *r*<sub>1</sub> und  $-r_2$  gemäß der Gleichung

$$G = r_1 F - r_2 \quad (1)$$

Die Hilfsvariabel  $\alpha$  in der KT-Gleichung

$$\eta = \xi r_1 - r_2 / \alpha (1 - \xi) \quad (2)$$

Tabelle 2. Auswertung der experimentellen Daten aus der UV- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nach der FR- und KT-Methode

Copolymer- probe	<i>G</i>		<i>F</i>		$\xi$		$\eta$	
	UV	<sup>1</sup> H-NMR	UV	<sup>1</sup> H-NMR	UV	<sup>1</sup> H-NMR	UV	<sup>1</sup> H-NMR
1	15,149	15,202	16,212	15,361	0,941	0,940	0,879	0,931
2	4,239	4,184	4,202	4,483	0,805	0,821	0,814	0,767
3	1,918	1,978	2,369	2,202	0,699	0,692	0,567	0,623
4	0,736	0,759	1,330	1,294	0,567	0,569	0,314	0,335
5	0,322	0,446	0,904	0,765	0,470	0,438	0,168	0,256
6	– 0,032	0,044	0,520	0,467	0,338	0,322	– 0,021	0,030
7	– 0,392	– 0,276	0,300	0,255	0,228	0,206	– 0,298	– 0,223
8	– 0,413	– 0,403	0,065	0,063	0,059	0,060	– 0,380	– 0,384

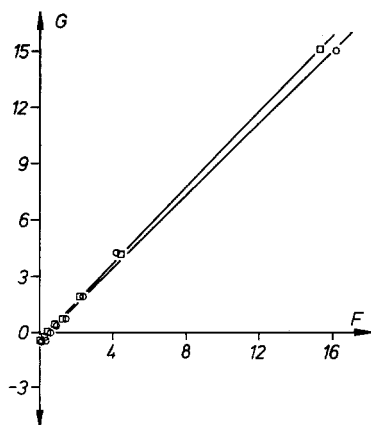


Abb. 1. FR-Diagramm der Substanzpolymerisation von pClSt und nBMA bei 60 °C mit AIBN als Initiator. Zusammensetzung der Copolymeren ermittelt aus: ○ UV-Spektroskopie, □ <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

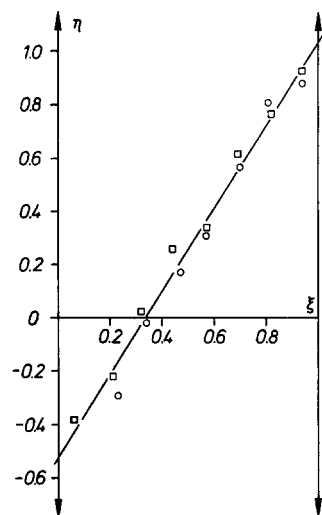


Abb. 2. KT-Diagramm mit  $\eta = G / (\alpha + F)$ ,  $\xi = F / (\alpha + F)$ ,  $\alpha = (F_{\min} \cdot F_{\max})^{1/2}$ . Zusammensetzung der Copolymeren ermittelt aus: ○ UV-Spektroskopie, □ <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

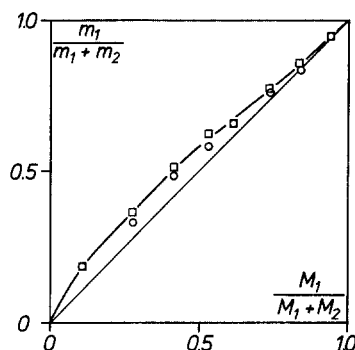


Abb. 3. Copolymerisationsdiagramm von pClSt (1) und nBMA (2). Zusammensetzung der Copolymeren ermittelt aus: ○ UV-Spektroskopie, □ <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

ermöglicht die symmetrische Verteilung der experimentellen Daten im Intervall (0,1) auf der  $\xi$ -Achse.

Die mit der linearen Methode der kleinsten Quadrate aus den experimentellen Punkten berechneten Anpassungsgerade liefert, extrapoliert zu  $\xi = 0$  und  $\xi = 1$ , sowohl  $-r_2/\alpha$  als auch  $r_1$  als Achsenabschnitte.

Die angegebenen Fehler wurden mit einer statistischen Analyse der linearen Regression erhalten.

Die nach der FR- und KT-Methode bestimmten Copolymerisationsparameter (Tabelle 3) stimmen recht gut überein. Von den aus der UV- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nach Kelen-Tüdös erhaltenen Copolymerisationsparametern wurden die Mittelwerte gebildet (Tabelle 3). Einsetzen der so erhaltenen Parameter in die Copolymerisationsgleichung ergibt eine berechnete Zusammensetzungskurve, die sehr nahe den gemessenen Werten (Abb. 3) liegt.

Die Auftragungen von  $\eta$  gegen  $\xi$  (Abb. 2) ergeben sowohl für die aus der UV- als auch aus der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie gewonnenen Daten eine Gerade. Diese Linearität beweist, daß die vereinfachenden Annahmen, welche implizit in der Copolymerisationsgleichung enthalten sind, für dieses Comonomerenpaar

Tabelle 3. Copolymerisationsparameter der radikalischen Substanzpolymerisation von pClSt (1) und nBMA (2) bei 60 °C mit AIBN als Initiator

	Finemann-Ross		Kelen-Tüdös		$\bar{r}_1$	$\bar{r}_2$	$\alpha$	$\sigma^2$
	$r_1$	$r_2$	$r_1$	$r_2$				
UV	$0,972 \pm 0,484$	$0,455 \pm 0,291$	$1,025 \pm 0,124$	$0,564 \pm 0,131$	$1,036$	$0,517$	$1,014$	$0,028$
<sup>1</sup> H-NMR	$1,020 \pm 0,192$	$0,430 \pm 0,110$	$1,046 \pm 0,084$	$0,469 \pm 0,083$			$0,976$	$0,014$

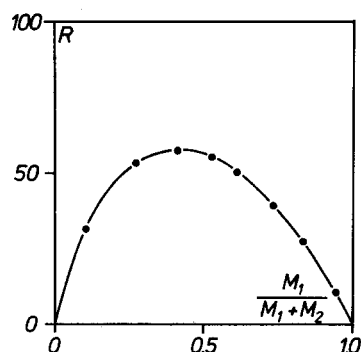


Abb. 4. „Run Number“  $R$  als Funktion des Molenbruchs von pClSt (1) in der Monomerenmischung

gültig sind. Das 2-Parameter-Modell beschreibt also die experimentellen Ergebnisse ausreichend.

Aufgrund der guten Linearität (Korrelationskoeffizient  $\approx 1$ ) und mit Hilfe des Wertes von  $\delta^2$  ( $\delta^2 < 0,1$ ) (Tabelle 3), der die Genauigkeit der Copolymerisationsparameter darstellt, können die erhaltenen Copolymerisationsparameter für das Monomerenpaar pClSt und nBMA der Klasse I nach der von Braun et al. [8] vorgenommenen Klassifizierung zugeordnet werden.

Die Alternierungstendenz in Copolymeren ist gegeben durch das Produkt der Copolymerisationsparameter  $r_1 \cdot r_2$ . Sie wächst in dem Maße, wie  $r_1 \cdot r_2$  gegen Null geht. Das Produkt  $r_1 \cdot r_2$  für pClSt und nBMA ist kleiner als 1, d. h. die Copolymeren sind schwach geordnet bei vorherrschender statistischer Verteilung der Monomereinheiten in den Polymerketten. Ein anschauliches Bild hiervon gibt die von Harwood und Ritchey [9] definierte „Run Number“  $R$ .  $R$  ist die mittlere Anzahl von Monomersequenzen in einem Copolymeren pro 100 Monomereinheiten der Copolymerkette:

$$R = \frac{200}{2 + r_1(A_f/B_f) + r_2(B_f/A_f)} \quad (3)$$

$A_f$  und  $B_f$  sind die Anteile der Monomeren in den Reaktionsmischungen in mol-%.

Abbildung 4 zeigt  $R$  als Funktion des Molenbruchs von pClSt in den Monomerenmischungen.  $R$  erreicht bei einem Molenbruch von 0,414 das Maximum, d. h. bei dieser Zusammensetzung der Reaktionsmischung wird die maximal mögliche Alternierung erzielt. Dieses Ergebnis erhält man auch bei der Verwendung der Methode von Izu und O'Driscoll [10].

#### Danksagung

Wir danken dem Bundesminister für Wirtschaft für die finanzielle Förderung über die Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen e. V. (AIF) und der Max-Buchner-Forschungstiftung für einen Forschungszuschuß.

#### Literatur

1. Leebrick JR, Ramsden HE (1958) J Org Chem 23:935
2. Houben-Weyl (1955) Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Bd 1/2. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, S 787
3. Lewis FM, Mayo F (1944) J Am Chem Soc 66:1594
4. Alfrey T, Goldfinger G (1944) J Chem Phys 12:205
5. Fineman M, Ross SD (1950) J Polym Sci 5:259
6. Kelen T, Tüdös F (1975) J Macromol Sci, Chem A9:1
7. Tüdös F, Kelen T, Földes-Berezsnich T, Turcsányi B (1976) J Macromol Sci, Chem A10:1513
8. Braun D, Czerwinski W, Disselhoff G, Tüdös F, Kelen T, Turcsányi B (1984) Angew Makromol Chem 125:161
9. Harwood HJ, Ritchey WM (1964) J Polym Sci B2:601
10. Izu M, O'Driscoll KF (1970) J Appl Sci 14:1515

Eingegangen am 20. September 1985;  
akzeptiert am 11. Dezember 1985

#### Anschrift des Verfassers:

Prof. Dr. D. Braun  
Deutsches Kunststoff-Institut  
Schloßgartenstraße 6R  
D-6100 Darmstadt, BRD