

Bulk copolymerization of phenylacetylene with methacrylonitrile and with isoprene

In last years many papers dealt with homo- or copolymerization of acetylenic derivatives. Among them, phenylacetylene was the most studied. A critical reevaluation of reactivity ratio data in radical copolymerization of acetylenic monomers, including phenylacetylene, has been published recently [1]. The present paper is concerned with radical copolymerization of phenylacetylene (PhA) with methacrylonitrile (MAN) and with isoprene (I).

Reactions were performed in bulk at 60°C under nitrogen and with 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile (1% from monomers) as initiator. The conversion was kept below 10%. The copolymers were separated by precipitation in methanol containing a small amount of HCl. Copolymer composition was determined from ¹H-NMR spectra of CDCl₃ solutions, on a JEOL C-60 HL spectrometer operating at 60 MHz. Inherent viscosities of the obtained polymers were measured in CHCl₃ at 21°C.

Copolymerization data given in Tables 1 and 2 were processed according to the KELEN-TÜDÖS method.

The KELEN-TÜDÖS plots and the copolymerizations diagrams are presented in Figures 1 to 4. The straight lines in the KELEN-TÜDÖS plots indicate the validity of the simple terminal copolymerization model in treating these systems. The reactivity ratio values are:

$$r_{PhA} = 0.04 \quad r_{MAN} = 0.78$$

$$r_{PhA} = 0.10 \quad r_I = 3.01$$

Table 1. Copolymerization data of PhA (M₁) — MAN (M₂) system

Sample	$x = [M_1]/[M_2]$	Time h	Conversion %	$y = d[M_1]/d[M_2]$	Inherent viscosity dl/g
1	0.14	20.0	9.80	0.15	0.112
2	0.33	26.0	8.70	0.28	0.095
3	0.60	39.2	8.95	0.45	0.074
4	1.00	43.5	4.98	0.59	0.072
5	1.67	71.0	0.18	0.68	0.067
6	3.00	80.6	0.23	0.83	0.062
7	7.00	98.0	traces	—	—

Table 2. Copolymerization data of PhA (M₁) — I (M₂) system

Sample	$x = [M_1]/[M_2]$	Time h	Conversion %	$y = d[M_1]/d[M_2]$	Inherent viscosity dl/g
11	0.14	50.0	10.10	0.04	0.116
12	0.33	80.5	9.60	0.11	0.091
13	0.60	85.0	8.75	0.17	0.090
14	1.00	100.0	8.50	0.24	0.062
15	1.67	105.0	8.00	0.36	0.059
16	3.00	105.0	7.20	0.59	0.048
17	7.00	126.0	7.33	1.17	0.036

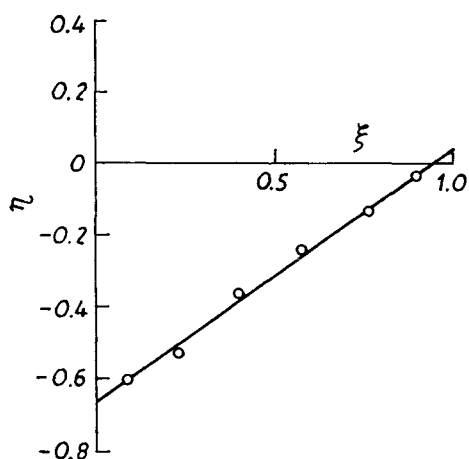


Fig. 1. KELEN-TÜDÖS plot of PhA (M₁) — MAN (M₂) system

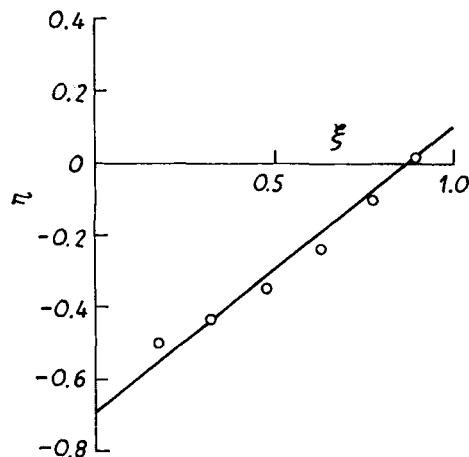


Fig. 3. KELEN-TÜDÖS plot of PhA (M₁) — I (M₂) system

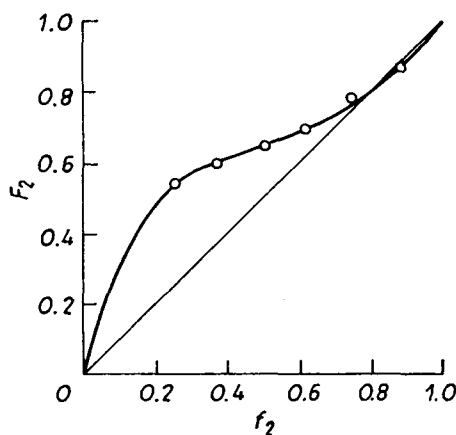


Fig. 2. Copolymerization diagram of PhA (M₁) — MAN (M₂) system

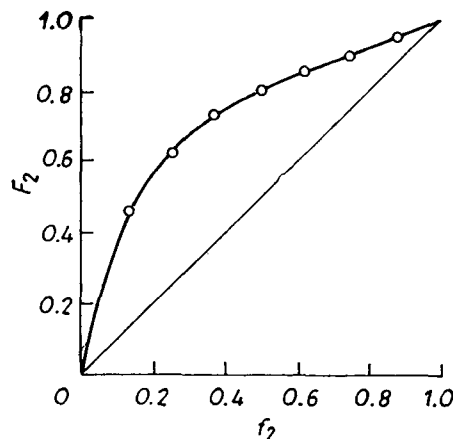


Fig. 4. Copolymerization diagram of PhA (M₁) — I (M₂) system

Copolymerization reactions yielded fine powders (PhA-MAN copolymers) or rubbery-like materials (PhA-I copolymers, having a high I content). According to the inherent viscosity data, the molecular weight of the obtained copolymers decreases with the increase of PhA content in the copolymer. This observation is in agreement with literature data concerning other phenylacetylene-based copolymers. All copolymers were slightly coloured (white-yellow), the colour being more intense with the increase of PhA content. Sample 7 (Table 1) was soluble, under stirring in time, in great amounts of methanol; in fact, the high content of PhA in the copolymer and its low molecular weight determines this solubility behaviour, low molecular weight polyphenylacetylene being soluble in methanol [2].

References

- [1] PERCEC, V., NATANSOHN, A., and SIMIONESCU, C. I.: Polymer Bull. 2 (1980) 63–69.
- [2] BRANDRUP, J., and IMMERGUT, E. H. (Editors): Polymer Handbook. New York: John Wiley & Sons, 1975.

C. I. SIMIONESCU, B. C. SIMIONESCU and
C. MIHĂILESCU

Department of Organic and Macromolecular
Chemistry,
Polytechnic Institute of Iassy,
6600-Iassy, Romania

Received June 7, 1982

Zur Abhängigkeit der Cellulosequellung von den Donor- und Acceptorzahlen der Quellmittel

1. Einführung

Seit langem ist bekannt, daß bei der Einwirkung von Wasser und organischen Lösungsmitteln auf Cellulose diese mehr oder minder stark quillt, sich aber nicht löst. Das Ausmaß der Cellulosequellung ist dabei sowohl vom Quellmittel als auch von der Art des eingesetzten Cellulosematerials und eventuellen Behandlungen der Cellulose, wie z. B. Trocknung oder Mahlung, sowie von Quelltemperatur und -zeit abhängig.

Zur Bestimmung der Cellulosequellung können verschiedene Methoden herangezogen werden, wie z. B. Zunahme des Faserdurchmessers, Dickenquellung eines Zellstoffblattes oder Ermittlung des Wasser- bzw. Lösungsmittelrückhaltevermögens durch Abzentrifugieren des überschüssigen Quellmittels von der gequollenen Cellulose und Bestimmung der von der Cellulose zurückgehaltenen Quellmittelmasse. Die letzte Möglichkeit wurde auch von uns benutzt, wobei in Anlehnung an eine von JAYME beschriebene Methode zur Bestimmung des Wasser- und Lösungsmittelrückhaltevermögens [1] das Lösungsmittelrückhaltevermögen, abgekürzt LRV, bestimmt wurde. Die dabei ermittelten Zahlenwerte für die Cellulosequellung (LRV in %) geben also an, wieviel g Quellmittel pro 100 g Cellulose nach dem Abzentrifugieren des überschüssigen Quellmittels von der Cellulose zurückgehalten werden. Für die hier diskutierten Untersuchungen wurden die Quellzeiten so bemessen, daß der unter den betreffenden Bedingungen maximal mögliche Quellwert erreicht wurde (für native Cellulose 1 Stunde, für Regenerat-cellulose teilweise mehrere Tage bzw. Wochen). Als Quell-

temperatur wurde 20°C gewählt. Eine Auswahl der von WAGENKNECHT [2] bestimmten Quellwerte ist in Tabelle 1 enthalten.

In den letzten Jahrzehnten wurde von verschiedenen Autoren [3, 4] und auch von uns [2, 5] geprüft, ob zwischen dem Ausmaß der Cellulosequellung und irgendwelchen Kenndaten der zur Quellung eingesetzten Flüssigkeiten, wie z. B. Dielektrizitätskonstante oder Löslichkeitsparameter, Zusammenhänge bestehen, wobei die bisherigen Literaturangaben keinen ausreichenden Erfolg dieser Bemühungen erkennen lassen. Versuche, einen Zusammenhang zwischen den Cellulosequellwerten und den Donorzahlen der Quellflüssigkeiten zu finden, führten ebenfalls nicht zum Erfolg.

2. Ergebnisse und Diskussion

Ausgehend von den von uns entwickelten Vorstellungen zum Mechanismus der Celluloseauflösung [6] auf Basis eines Elektronen-Donator-Acceptor-Konzepts und eines gleichzeitigen Angriffs der Celluloselösemittelkomponenten an Wasserstoff- und Sauerstoffatomen der Cellulosehydroxylgruppen wurde geprüft, ob sich zwischen den Cellulosequellwerten einerseits und den Donor- und Acceptorzahlen (abgekürzt DN und AN) der Quellmittel [7] andererseits eine Korrelation finden läßt, wobei leider nur für einen Teil der von uns verwendeten Flüssigkeiten sowohl Donor- als auch Acceptorzahlen aus der Literatur zu entnehmen waren. Während mit den massebezogenen Cellulosequellwerten sich ebenfalls keine gesicherten Beziehungen zu den Kennwerten der Quellflüssigkeiten ergaben,

Tabelle 1. LRV-Werte von Cellulosen sowie Donor- und Acceptorzahlen der Quellmittel

Quellmittel	LRV-Wert (in%)			Donorzahl	Acceptorzahl
	Baumwolle	Fichte-Sulfit-Zellstoff	Viskosestapelfaser		
Ethanolamin	106	163	256	—	—
Ethylendiamin	127	137	148	55,0	—
Dimethylsulfoxid	90	121	186	29,8	19,3
Formamid	71	88	105	39,1	39,8
Morpholin	81	82	(25)	—	—
Ethylenglykol	57	84	80	—	—
Wasser	51	63	86	33,0	54,8
Dimethylformamid	49	63	69	26,6	16,0
n-Propylamin	52	53	86	—	—
Hexamethylphosphorsäure-triamid	—	51	—	38,8	10,8
Pyridin	34	44	(14)	33,1	14,2
Methanol	26	33	23	33,8	41,3
Ethanol	21	32	20	30,4	37,1
Tetrahydrofuran	6	15	18	20,4	8,0
n-Hexan	12	15	13	0	0
Triethylamin	5	14	10	61,0	—
Diethylamin	4	9	11	—	—