

## 아크릴산 2,3-디브로모 프로필과 아크릴로 니트릴의 共重合

鄭 鎮 喆 · 禹 誠 一

韓國科學技術研究所 高分子 研究室

(1977년 10월 5일 접수)

## Copolymerisation von 2,3-Dibromoacrylat und Acrylnitril

Jin Chul Jung und Seong Ihl Woo

*Polymer Lab.,*

*Korea Institute of Science and Technology*

*Seoul, Korea*

(eingegangen 5. Oktober 1977)

**要約:** 아크릴산 2,3-디브로모프로필(DBPA)과 아크릴로니트릴(AN)을 디메틸포름아미드 溶液中에서 과산화벤조일을 開始劑로하여 50°C에서 共重合하여 共重合 反應性比를 구하였다:  $r(\text{DBPA})=0.70$ ,  $r(\text{AN})=0.96$ . 이로부터 DBPA의  $Q, e$  값을 計算한 結果:  $Q=1.43$ ,  $e=1.83$ . Kelen-Tüdös<sup>3</sup>의 共重合 反應성비 測定法에 關하여 간단히 討議하였으며 共重合收率에 따른 共重合體 組成變化를 計算하였다.

**Zusammenfassung:** Für das Monomerenpaar 2,3-Dibromopropylacrylat (DBPA) und Acrylnitril (AN) wurden Copolymerisationsparameter bei 50°C bestimmt:  $r_1=0,70$  für DBPA und  $r_2=0,96$  für AN. Die daraus berechneten  $Q$ - und  $e$ -Werte sind:  $Q=1,43$  und  $e=1,83$  für DBPA. Polymerisation wurde mit Benzoylperoxid in Dimethylformamid ausgeführt. Es wurde eine kurze Diskussion über die beschränkte Anwendbarkeit der Methode zur Parameterbestimmung nach Kelen und Tüdös<sup>3</sup> dargelegt. Umsatzabhängigkeiten der Zusammensetzung der Copolymeren wurden dann aus den Parameterwerten berechnet.

### 1. Einleitung

2,3-Dibromopropylacrylat(DBPA) ist ein Vinylmonomeres, dessen zwei Bromatome den daraus abzuleitenden Polymeren flamm-schützende Eigenschaften liefern können. Daher stellt dieses Monomere eine Möglichkeit dar, durch die man beispielsweise durch Copolymerisation von Acrylnitril(AN) schwerflammbare Acrylfasern herstellen könnte. Um diese Möglichkeit zu untersuchen, haben wir DBPA mit Acrylnitril

copolymerisiert und zunächst die Geschwindigkeitsverhältnisse bestimmt.

Bei der Verarbeitung der Copolymerisationsdaten zur Ermittlung der Copolymerisationsparameter wurde auch die neulich veröffentlichte Methode nach Kelen und Tüdös<sup>3</sup> herangezogen und deren Ergebnis mit denen aus der Methode nach Fineman und Ross<sup>2</sup> verglichen.

### 2. Experimentelles

Monomere: Acrylnitril wurde zunächst über

Calciumchlorid über Nacht getrocknet und dann bei 190 mmHg und 35-37 °C unter Stickstoff destilliert. DBPA(Polysciences Inc., U. S. A.) wurde im Vakuum bei 23mmHg unter Stickstoff destilliert und die Fraktion von 136-140 °C für Polymerisation verwendet.

Reagentien: Das Lösungsmittel Dimethylformamid (DMF) wurde mit ein wenig Wasser und Benzol versetzt und fraktioniert destilliert<sup>1</sup>. Benzoylperoxid (BPO) wurde durch zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol gereinigt.

Polymerisationsversuche: Nachdem beide Monomere eingewogen waren, wurden jeder Probe 0.5 Gew.-% BPO zugefügt und mit DMF auf 25ml aufgefüllt. Um nur bis zu möglichst geringen Umsätzen zu polymerisieren, wurden die Polymerisationen bei Auftreten einer erkennbaren Viskositätszunahme abgebrochen. Die entstandenen Polymeren wurden aus 10 facher Menge Methanol ausgefällt, filtriert und bei 50 °C bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum getrocknet. Sie wurden noch einmal aus demselben Lösungs- mit Fällungsmittel umgefällt.

Zusammensetzung der Copolymeren: Da der Unterschied in theoretischem Kohlenstoffgehalt zwischen DBPA(26,4% C) und AN(67,9% C) groß genug ist, wurde die Zusammensetzung der Copolymeren durch Kohlenstoff-Analysen ermittelt. Zusätzliche Stickstoff-Analysen stellten sehr gute Übereinstimmung mit Kohlenstoff-Analysen überein.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Die Polymerisationsversuche wurden unter einheitlichen Bedingungen in DMF als Lösungsmittel bei 50°C mit Benzoylperoxid als Initiator ausgeführt.

Zur Verarbeitung der Copolymerisationsdaten wurden zwei lineare Methoden herangezogen:

a) Fineman und Ross<sup>2</sup>:

$$\frac{G}{F} = -r_2 \frac{1}{F} + r_1 \quad (1)$$

$$G = r_1 F - r_2 \quad (2)$$

b) Kelen und Tüdös<sup>3</sup>:

$$\frac{G}{F+a} = \left(r_1 + \frac{r_2}{a}\right) \frac{F}{F+a} - \frac{r_2}{a} \quad (3)$$

$$a = \sqrt{F_M F_m} \quad (4)$$

Hier sind;

$$F = \frac{[(M_1)/(M_2)]^2}{[d(m_1)/(dm_2)]}$$

$$G = \frac{[(M_1)/(M_2)][(d(m_1)/d(m_2))-1]}{[d(m_1)/d(m_2)]}$$

$r_1$  : Parameter für DBPA

$r_2$  : Parameter für AN

$a$  : willkürliche Konstante

$F_M$  : der größte F-Wert der Meßreihe

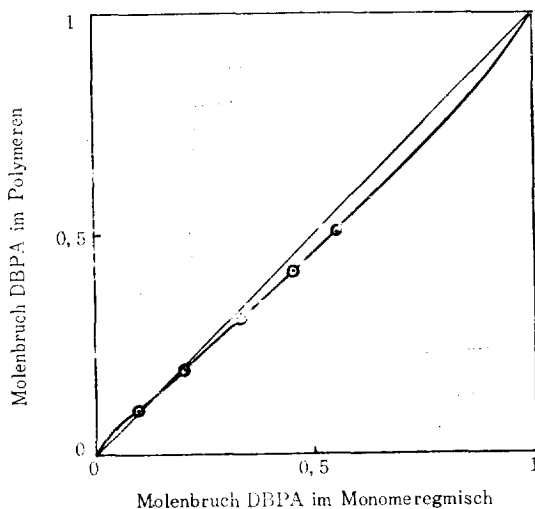
$F_m$  : der kleinste F-Wert der Meßreihe

In Tab. I sind die experimentellen Ergebnisse der Copolymerisation für das Monomerenpaar DBPA und AN zusammengestellt und das zugehörige Copolymerisationsdiagramm zeigt Abb. 1.

Abb. 1. Copolymerisationsdiagramm für das System DBPA und AN.

— mit den Parametern  $r_1=0,70$  und  $r_2=0,96$  berechnete Kurve

⊙ Meßpunkte



Tab. 1. Copolymerisation von DBPA mit AN bei 50°C in DMF.

Versuch-Nr.		1	2	3	4	6
Zusammensetzung des Monomergemischs	DBPA (g)	2,0446	2,7048	6,4876	8,1080	16,3097
	(mol-%)	7,4056	10,0570	22,2346	29,9217	60,2007
	AN (g)	4,9862	4,7184	4,4259	3,7040	2,1032
	(mol-%)	92,5944	89,9430	77,7654	70,0783	39,7993
Polymerisationszeit (min)		60	60	60	60	180
Umsatz (%)		5,80	3,76	1,66	0,78	5,85
Kohlenstoff-Gehalt (%)		55,4	53,6	43,8	38,7	32,1
Zusammensetzung des Copolymeren	DBPA (mol-%)	7,767	9,317	21,342	31,342	55,412
	AN (mol-%)	92,233	90,683	78,658	68,211	44,588

Abb. 2. Copolymerisation von DBPA mit AN. Fineman-Ross-Auftragung nach Gl. (1).  $r_1=0,70$  und  $r_2=0,96$  erhalten.

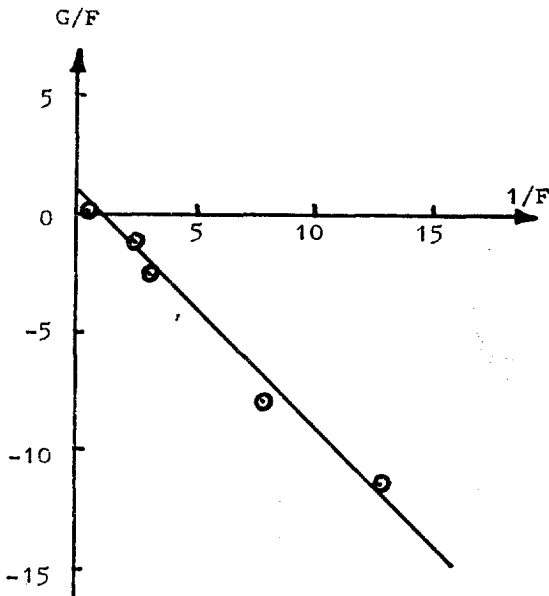


Abb. 3. Copolymerisation von DBPA mit AN. Fineman-Ross-Auftragung nach Gl. (2).  $r_1=0,70$  und  $r_2=0,94$  erhalten.

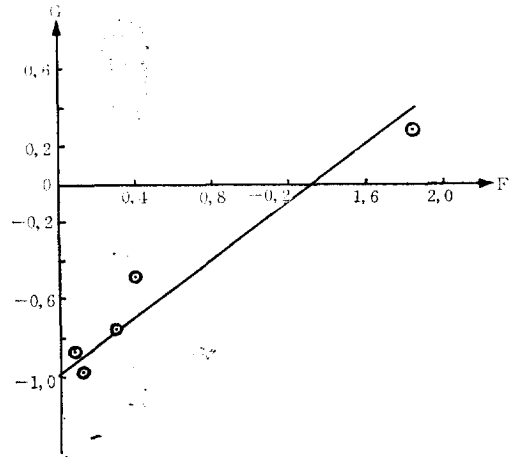
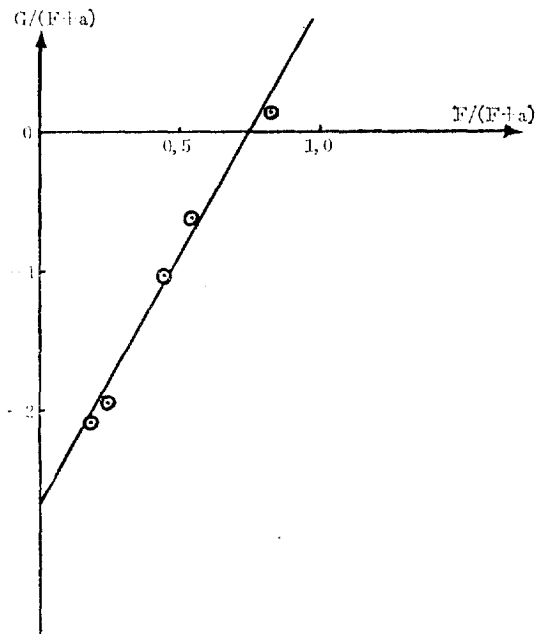


Abb. 2 und 3 zeigen die jeweiligen Fineman-Ross-Auftragungen nach Gl. (1) und (2), von denen durch Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate jeweils die Parameterwertpaare  $r_1=0,70$  und  $r_2=0,96$  aus Gl. (1) und  $r_1=0,70$  und  $r_2=0,94$  aus Gl. (2) erhalten wurden. Diese beiden Wertpaare stimmen miteinander

sehr gut überein.

Trägt man jedoch  $G/(a+F)$  gegen  $F/(a+F)$  nach Gl. (3), wobei sich  $a$  zu 0,3741 berechnet, erhält man Abb. 4, von der wiederum durch Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate  $r_1=0,90$  und  $r_2=1,05$  ausgerechnet wurden. Diese Parameterwerte finden jedoch keine gute Übereinstimmung mit den Zahlenwerten überein, die nach den beiden Methoden

Abb. 4. Copolymerisation von DBPA mit AN. Kelen-Tüdös-Auftragung nach Gl. (3).  $r_1=0,90$  und  $r_2=1,05$  erhalten.  $a=0,3741$ .



von Fineman und Ross erhalten wurden, und das Geschwindigkeitsverhältnis für AN ist sogar größer als 1.

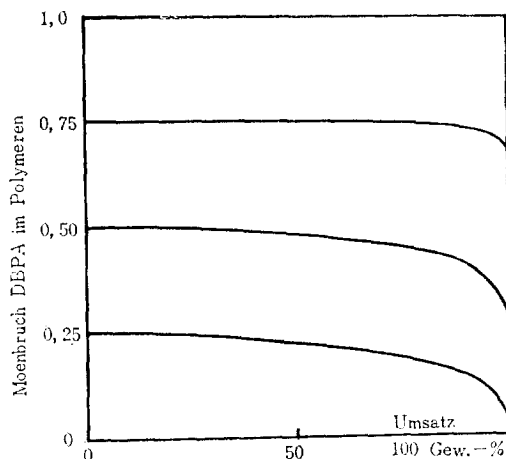
Wie man aus Abb. 1 ersieht, stehen alle fünf experimentell gemessenen Punkte auf der mit den von Gl. (1) erhaltenen Parameterwerten  $r_1=0,70$  und  $r_2=0,96$  berechneten Copolymerisationskurve. Dagegen sah bei den durch die Methode nach Kelen und Tüdös ermittelten Werten  $r_1=0,90$  und  $r_2=1,05$  der Verlauf der Copolymerisationskurve ganz anderes als Abb. 1 aus und man konnte keine Übereinstimmung zwischen Meßpunkten und der aus den genannten Parametern berechneten Kurve.

Kelen und Tüdös<sup>3</sup> haben ausführlich diskutiert, daß man, wenn man Gl. (3) anwendet, aus denselben experimentellen Copolymerisationsdaten stets genauere  $r_1$ - und  $r_2$ -Werte ermitteln kann als bei Anwendung der Methode von Fineman und Ross, weil nach ihrer Gleichung alle experimentellen Meßpunkte in gleichmäßi-

geren Abständen auf einer Linie liegen, und jeder Meßpunkt auf Ermittlung der Neigung und des Achsenabschnitts der Linie durch die Methode der kleinsten Quadrate daher gleichmäßigeren Einfluß ausübt als nach der Methode von Fineman und Ross. Wenn man besonders Abb. 3 und Abb. 4 vergleicht, kann man feststellen, daß in Abb. 4 die experimentellen Meßpunkte tatsächlich gleichmäßiger verteilt sind als in Abb. 3. Trotzdem paßten die experimentellen Meßpunkte in dieser Arbeit nicht zu der Copolymerisationskurve, die mit den aus Abb. 4 erhaltenen Parameterwerten, nämlich  $r_1=0,90$  und  $r_2=1,05$  errechnet wurde. Dies führt dazu, daß die Kelen-Tüdös-Gleichung nicht immer genauere Parameterwerte einer Copolymerisation liefert als die Fineman-Ross-Gleichungen.

Daher wurden für die Copolymerisation von DBPA mit AN die aus Abb. 2 erhaltenen Zahlenwerte  $r_1=0,70$  und  $r_2=0,96$  als Copolymerisationsparameter für das System genommen. Unter Anwendung der Alfrey-Priceschen<sup>4</sup> Gleichung berechneten sich die  $Q$ - und  $e$ -Werte für

Abb. 5. Copolymerisation von DBPA mit AN. Abhängigkeit der Polymerzusammensetzung vom Polymerisationsumsatz.



DBPA zu:  $Q=1,43$  und  $e=1,83$ . Hierbei wurden für die  $Q$ - und  $e$ -Werte für AN 0,6 und 1,20 genommen<sup>5</sup>. Aus dem recht großen  $e$ -Wert kann man sagen, daß im DBPA-Molekül die beiden Bromatome recht stark elektronenziehenden Einfluß auf die Doppelbindung ausüben.

Der praktischen Durchführung der Copolymerisation bis zu höheren Umsätzen halber wurde die Umsatzabhängigkeit der Copolymerisation von DBPA und AN bei DBPA-Molenbrüchen von 0,25, 0,50 und 0,75 im Monomergemisch in Abb. 5 gezeigt. Diese drei Kurven in Abb. 5 wurden aus den Parameterwerten  $r_1=0,70$  und  $r_2=0,96$  berechnet. Abb. 5 zeigt, daß sich die Zusammensetzung der Copolymeren im Laufe des Polymerisationsumsatzes nur wenig ändert, was eine Folge davon ist, daß die beiden Parameterwerte nicht wesentlich von 1 unterscheiden.

#### 4. Literatur

1. Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967, 7. Aufl., S. 623.
2. M. Fineman und S.D. Ross, *J. Polym. Sci.*, **5**, 259(1950).
3. T. Kelen und F. Tüdös, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A9(1)**, 1(1975).
4. J. Brandrup und E.H. Immergut, *Polymer Handbook*, Interscience Publishers, New York 1966, S. II-352.
5. J. Brandrup und E.H. Immergut, *ibid*, S. II-350.